

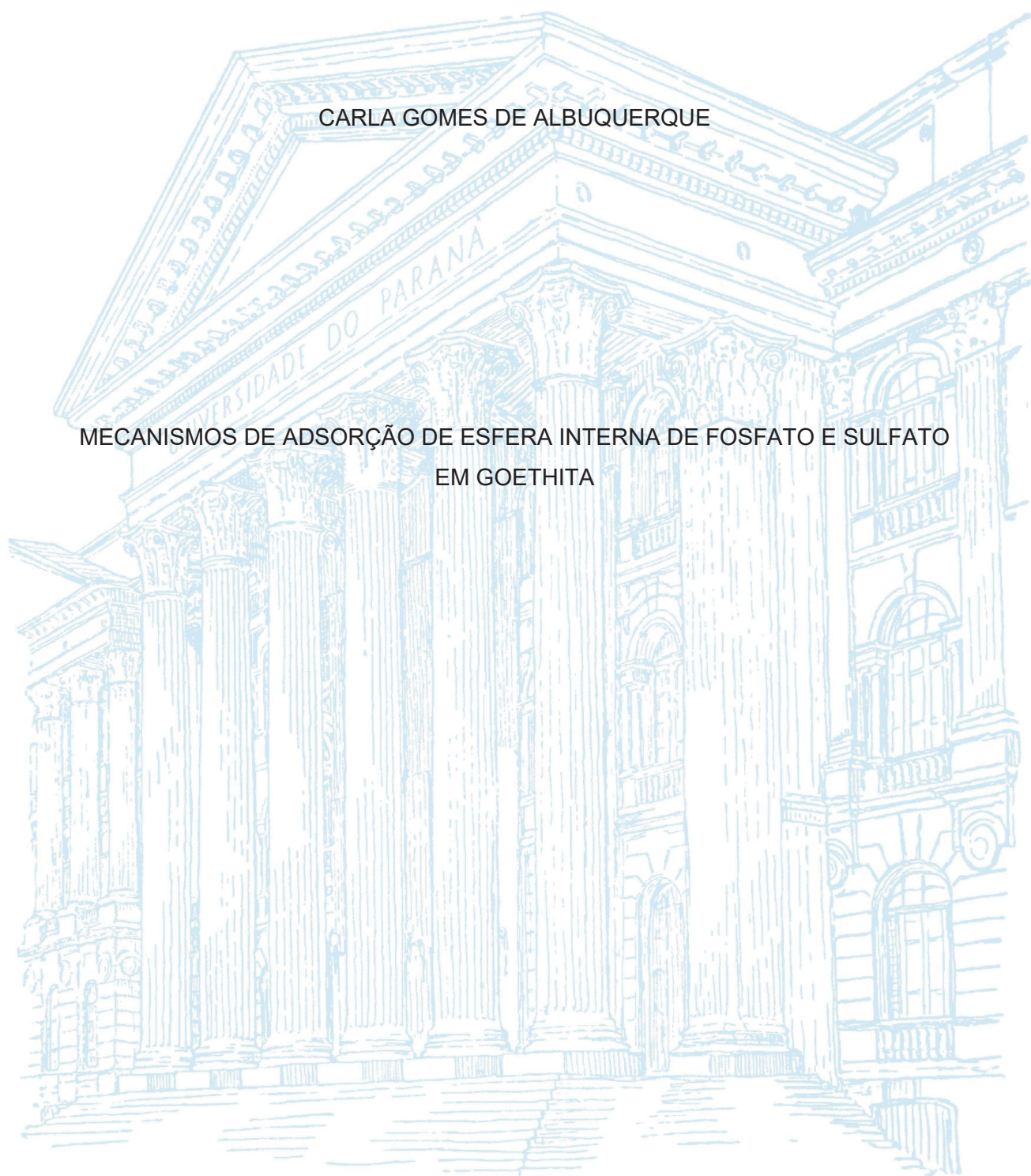
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARLA GOMES DE ALBUQUERQUE

MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA DE FOSFATO E SULFATO
EM GOETHITA

CURITIBA

2020



CARLA GOMES DE ALBUQUERQUE

MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA DE FOSFATO E SULFATO
EM GOETHITA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Vargas Motta

CURITIBA

2020

Albuquerque, Carla Gomes de

Mecanismos de adsorção de esfera interna de fosfato e sulfato em goethita. / Carla Gomes de Albuquerque. - Curitiba, 2020.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo.

Orientadora: Vander de Freitas Melo.

Coorientador: Antônio Carlos Vargas Motta.

1. Solos ácidos - Adsorção. 2. Óxidos de ferro. 3. Plantas - Nutrição. I. Melo, Vander de Freitas. II. Motta, Antônio Carlos Vargas. III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA DO SOLO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **CARLA GOMES DE ALBUQUERQUE** intitulada: **MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA DE FOSFATO E SULFATO EM GOETHITA**, sob orientação do Prof. Dr. VANDER DE FREITAS MELO, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Fevereiro de 2020.



VANDER DE FREITAS MELO

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



NERILDE FAVARETTO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



ANTONIO CARLOS VARGAS MOTTA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



GIOVANA GIOPPO NUNES

Avaliador Externo (UFPR- DEPARTAMENTO QUÍMICA)

Aos meus pais, Nelson e Elizete, e meu irmão, Guilherme, com amor
Dedico

AGRADECIMENTOS

À minha família. Ao meu pai, Nelson G. de Albuquerque Filho, por ter acreditado que criar a mim e meu irmão em Curitiba nos traria mais oportunidades de estudo e formação profissional: sem a sua disposição de deixar a vida no interior eu não teria a formação que tenho hoje. À minha mãe, Liliana, pelo tempo que esteve presente em minha vida, pelos cuidados dos meus primeiros 6 anos de vida. À minha madrasta, Elizete, pela dedicação de uma vida toda. Ao meu irmão, Guilherme, pela amizade e companheirismo.

Ao meu professor orientador, Vander de Freitas Melo, pelo exemplo de profissional e ser humano, por todos os seus ensinamentos, paciência e atenção dedicados ao meu trabalho e por ser um pesquisador ao qual procuro me espelhar.

Ao professor coorientador e chefe, Antônio Carlos Vargas Motta, pela compreensão e por sempre instigar a busca do conhecimento.

À Fabiana Gavelaki, companheira de experimentos no laboratório, estudos e duplas nos trabalhos das disciplinas, colega de trabalho e, mais que tudo isso, amiga. Toda a execução desse trabalho foi muito mais leve graças a você.

Ao Eduardo Ferreira pelo carinho e atenção.

Aos professores: da Pós-Graduação em Ciência do Solo por me mostrarem uma área totalmente nova de conhecimento e por terem me ensinado a admirá-la; e da graduação em Química por dividirem o conhecimento dessa ciência tão bonita. A todos os amigos que fiz durante a graduação e que, tenho certeza, terei comigo para o resto da vida, em especial para Rafael Natan Soek, Franciele Cristine Pereira, Carolina Macedo e Thiago Adam Kulik. Vocês foram muito especiais.

À Maria Aparecida de Carvalho por toda ajuda e aos amigos do Laboratório de Mineralogia do Solo pelos momentos de descontração e pelo incentivo, em especial ao Edvaldo R. C. Cardoso.

À chefia do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola e à UFPR pela liberação de meio período do trabalho no Laboratório de Fertilidade: sem isso não teria conseguido realizar o mestrado. A todos os funcionários dos Departamentos de Solos e Engenharia Agrícola e da Pós-Graduação em Ciência do Solo.

A todos que de alguma forma contribuíram para execução e término desse trabalho e que acreditaram em mim.

"Who is more humble? The scientist who looks at the universe with an open mind and accepts whatever the universe has to teach us, or somebody who says everything in this book must be considered the literal truth and never mind the fallibility of all the human beings involved?" (CARL SAGAN)

RESUMO

Os elementos fósforo (P) e enxofre (S) são nutrientes que apresentam-se no solo e são absorvidos pelas plantas como H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e SO_4^{2-} e sua disponibilidade relaciona-se à adsorção pelos minerais da fração argila, dentre eles os óxi-hidróxidos de Fe dotados de grupos ferrol (FeOH) em suas estruturas e que, dependendo do pH, desenvolvem cargas positivas e negativas. Em solos ácidos os óxi-hidróxidos de Fe apresentam-se com somatório de cargas superficiais de valor positivo podendo reter oxiânions por meio de adsorção de esfera externa ou por meio de adsorção de esfera interna, quando ocorre perda da água de hidratação dessas espécies e deslocamento dos grupos ligantes $-\text{OH}$ ligados a Fe, tornando o nutriente temporariamente indisponível para as plantas. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi elucidar os mecanismos das reações de adsorção de esfera interna de H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e SO_4^{2-} , sob diferentes pH e tempo de contato, em goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) sintetizada em laboratório. Duas formas de goethitas foram usadas nos experimentos: purificadas, através de extração com oxalato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{OA})$, e não purificadas. Realizou-se a saturação dos dois tipos de goethita sintética com solução 20 g L^{-1} de KH_2PO_4 ou K_2SO_4 , em pH 5,0, nos tempos de contato de 24 e 240 h, e pH 9,0, no tempo de contato de 240 h. A adsorção de esfera interna de H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e SO_4^{2-} , de forma geral, foi mais intensa nas amostras de goethita tratadas com oxalato de amônio devido à funcionalização dos sítios de adsorção das amostras. A adsorção de esfera interna de H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e SO_4^{2-} foi preferencial pelo deslocamento dos grupos ferrol diprotonado ($-\text{FeOH}_2^{+0,5}$), condição que ocorre em baixo pH. O grupo $-\text{Fe-OH}^{-0,5}$ (menos reativo) é deslocado quando posicionado adjacente à $-\text{FeOH}_2^{+0,5}$ nos octaedros. O maior tempo de contato favoreceu a passagem dos oxiânions da camada Stern (adsorção de esfera externa) para a porção intramicelar (esfera interna). A adsorção do H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} ocorre em maior quantidade tanto em pH 5 quanto em pH 9 quando comparado com SO_4^{2-} devido à sua maior capacidade de troca de ligantes (tanto $\text{OH}_2^{+0,5}$ quanto $\text{OH}^{-0,5}$) ocasionada pela eletronegatividade das ligações P-O. A adsorção de esfera interna de H_2PO_4^- (pH 5) e HPO_4^{2-} (pH 9) em goethita ocorreu de forma bidentada binuclear protonada e bidentada binuclear desprotonada, respectivamente, sendo a primeira configuração a menos estável. SO_4^{2-} somente desloca o ligante $\text{OH}_2^{+0,5}$ e não desloca $\text{OH}^{-0,5}$. A adsorção de esfera interna de SO_4^{2-} ocorre de forma bidentada binuclear somente em pH 5, enquanto em pH 9 ocorre adsorção de esfera interna do tipo monodentada mononuclear.

Palavras-chave: Carga dependente de pH. Óxidos de ferro. Ânions. Solos ácidos.

ABSTRACT

The elements phosphorus (P) and sulfur (S) are nutrients that are present in the soil and are absorbed by plants such as H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} and SO_4^{2-} and their availability is related to the adsorption by the clay fraction minerals, among them the iron oxy-hydroxides endowed with ferrol groups (FeOH) in their structures and which, depending on the pH, develop positive and negative charges. In acidic soils, the iron oxy-hydroxides present a positively charged surface that may retain oxyanions through outer sphere adsorption or through inner-sphere adsorption, when occur loss of hydration water of these species and displacement of the $-\text{OH}$ ligand linked to Fe, making the nutrient temporarily unavailable to plants. Therefore, the objective of this work was to elucidate the mechanisms of the adsorption reactions of H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} and SO_4^{2-} , under different pH and contact time, in goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) synthesized in the laboratory. Two forms of goethite were used in the experiments: purified, through extraction with ammonium oxalate ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - OA), and not purified. The saturation of the two types of synthetic goethite was carried out with a 20 g L^{-1} solution of KH_2PO_4 or K_2SO_4 , at pH 5,0, in the contact times of 24 and 240 h, and pH 9,0, in the 240 h contact time. The inner sphere adsorption of H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} and SO_4^{2-} , in general, was more intense in the samples of goethite treated with ammonium oxalate due to the functionalization of adsorption sites of these samples. The group $-\text{Fe-OH}^{0.5}$ (less reactive) is displaced when positioned adjacent to $-\text{FeOH}_2^{+0.5}$ in octahedrons. The longer contact time favored the passage of oxyanions from the Stern layer (outer sphere adsorption) to the intramellar portion (inner sphere adsorption). The adsorption of H_2PO_4^- and HPO_4^{2-} occurs in greater quantities both at pH 5 and pH 9 when compared to SO_4^{2-} due to their greater capacity for ligand exchanging (both $\text{OH}_2^{+0.5}$ and $\text{OH}^{-0.5}$) caused by the electronegativity of P-O bond. The inner sphere adsorption of H_2PO_4^- (pH 5) and HPO_4^{2-} (pH 9) in goethite occurred as protonated binuclear bidentate and deprotonated binuclear bidentate, respectively, the first configuration being the least stable. SO_4^{2-} only displaces the ligand $\text{OH}_2^{+0.5}$ and does not displace $\text{OH}^{-0.5}$. The inner sphere adsorption of SO_4^{2-} occurs as a binuclear bidentate form only at pH 5, while at pH 9 there is inner sphere adsorption as a monodentate mononuclear form.

Keywords: pH dependent charge. Iron oxides. Anions. Acidic soils.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA GOETHITA.....	18
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA VARIAÇÃO DA CARGA SUPERFICIAL NA GOETHITA DE ACORDO COM O pH.	19
FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MODELO DE GOUY- CHAPMAN-STERN DE ADSORÇÃO DO H_2PO_4^- POR ESFERA EXTERNA NA DUPLA CAMADA DIFUSA E NA CAMADA STERN E PERDA DA ÁGUA DE HIDRATAÇÃO E PASSAGEM DO OXIÂNION PARA A POSIÇÃO INTRAMICELAR DO ÓXIDO DE Fe (ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA).....	21
FIGURA 4 – DIÁLISE EM BANDEJAS DAS AMOSTRAS DE GOETHITA SATURADAS COM SULFATO	25
FIGURA 5 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO $\text{CuK}\alpha$) DAS AMOSTRAS DE GOETHITA.....	29
FIGURA 6 – TEORES TROCÁVEIS (ESFERA EXTERNA) DE P E S DE SO_4^{2-} e H_2PO_4^- DAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt pH 5 CC – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 h); GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 h); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.....	32
FIGURA 7 – RELAÇÃO DOS TEORES TROCÁVEIS DE S/P (ADSORÇÃO POR ESFERA EXTERNA) DAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt pH 5 CC – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 h); GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 h); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.....	33
FIGURA 8 – BOX-PLOT DOS TEORES DE P ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA EXTRAÍDOS COM HNO_3 1,0 mol L^{-1} NAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt pH 5 CC – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 h); GtOA – GOETHITA	

(AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 h); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.	34
FIGURA 9 – BOX-PLOT DOS TEORES DE P ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA COM O MÉTODO EPA 3051A NAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt pH 5 CC – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 h); GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 h); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.	37
FIGURA 10 – RELAÇÃO DOS TEORES DE P ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA COM O MÉTODO EPA 3051A E HNO_3 1,0 mol L ⁻¹ . Gt pH 5 CC – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 h); GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 h); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.	38
FIGURA 11 – MODELOS DAS ESTRUTURAS DAS LIGAÇÕES BIDENTADAS PROVENIENTES DOS EXPERIMENTOS DE SATURAÇÃO DE Gt pH 5 – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA) E GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA) pH AJUSTADO A 5,0 (a) E (b) E pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0 (c). LINHAS PONTILHADAS EM CINZA REPRESENTAM A LIGAÇÃO QUÍMICA ENTRE Fe E O; LINHAS TRACEJADAS EM AZUL REPRESENTAM O MEIO DA LIGAÇÃO ENTRE Fe E O; DOIS PONTOS NA VERTICAL REPRESENTAM O PAR DE ÉLETRONS COMPARTILHADO ENTRE Fe E O DOS GRUPOS FERROL.....	39
FIGURA 12 - ESPECTROS OBTIDOS PELA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR-FTIR) DAS AMOSTRAS DE GOETHITA ANTES DA SATURAÇÃO COM H_2PO_4^- OU HPO_4^{2-} (Gt pH 5 e Gt pH 9) E DOS SÓLIDOS APÓS AS EXTRAÇÕES COM: RESINA DE TROCA ANIÔNICA (PÓS RESINA pH 5 e PÓS RESINA pH 9), HNO_3 1,0 mol L ⁻¹ (RESÍDUO HNO_3 pH 5 E RESÍDUO HNO_3 pH 9) E USEPA 3051 A (RESÍDUO 3051 pH 5 E RESÍDUO 3051 pH 9).	40

FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO DOS PRINCIPAIS TIPOS DE ADSORÇÃO POR ESFERA INTERNA ENTRE GRUPOS FUNCIONAIS DA GOETHITA E SULFATO (SO_4^{2-}). (a) LIGAÇÃO MONODENTADA; (c) LIGAÇÃO BIDENTADA BINUCLEAR; d) LIGAÇÃO MONODENTADA COM LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO AOS GRUPAMENTOS POSITIVAMENTE CARREGADOS EM SUPERFÍCIE	42
FIGURA 14 - BOX-PLOT DOS TEORES DE S ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA COM HNO_3 1,0 mol L ⁻¹ NAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt pH 5 CC – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 h); GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 h); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.	42
FIGURA 15 – BOX-PLOT DOS TEORES DE S ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA COM EPA 3051. Gt pH 5 CC – GOETHITA+FERRI-HIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 HORAS); Gt – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 HORAS); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.....	44
FIGURA 16 – RELAÇÃO DOS TEORES DE S ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA COM O MÉTODO EPA 3051A E HNO_3 1,0 mol L ⁻¹ . Gt pH 5 CC – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 h); GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 h); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.	45
FIGURA 17 – RELAÇÃO DOS TEORES DE P E S ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA COM O MÉTODO EPA 3051A. Gt pH 5 CC – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 h); GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 h); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.	46
FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS DIFERENTES PROTONAÇÕES DO GRUPO FERROL BASEADA NO	

DESLOCAMENTO DOS PARES ELETRÔNICOS DAS LIGAÇÕES Fe-O. (a) GRUPO FERROL DIPROTONADO; (b) GRUPO FERROL PROTONADO; (c) GRUPO FERROL DESPROTONADO. LINHAS PONTILHADAS EM CINZA REPRESENTAM A LIGAÇÃO QUÍMICA ENTRE Fe E O; LINHAS TRACEJADAS EM AZUL REPRESENTAM O MEIO DA LIGAÇÃO ENTRE Fe E O; DOIS PONTOS NA VERTICAL REPRESENTAM O PAR DE ÉLETRONS COMPARTILHADO ENTRE Fe E O DOS GRUPOS FERROL.....	47
FIGURA 19 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA ESPACIAL DAS ESPÉCIES H_4SiO_4 , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} E NO_3^-	49
FIGURA 20 – MECANISMO DE REAÇÃO DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA PROPOSTO DOS TRATAMENTOS DE SATURAÇÃO DE GOETHITA COM KH_2PO_4 EM pH 5.....	52
FIGURA 21 – MECANISMO DE REAÇÃO ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA PROPOSTO DOS TRATAMENTOS DE SATURAÇÃO DE GOETHITA COM KH_2PO_4 EM pH 9.	52
FIGURA 22 – MECANISMO DE REAÇÃO DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA PROPOSTO DOS TRATAMENTOS DE SATURAÇÃO DE GOETHITA COM K_2SO_4 EM pH 5.....	53
FIGURA 23 – MECANISMO DE REAÇÃO ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA PROPOSTO DOS TRATAMENTOS DE SATURAÇÃO DE GOETHITA COM K_2SO_4 EM pH 9.....	53

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (ASE) DAS DIFERENTES AMOSTRAS.....	31
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	- Alumínio
-Al-OH	- Aluminol
ASE	- Área superficial específica
ATR-FTIR	- Attenuated Total Reflectance Fourier Transformed Infrared
Ca(NO ₃) ₂	- Nitrato de cálcio
CTA	- Capacidade de troca de ânions
DRX	- Difractometria de raios X
USEPA	- United States Environmental Protection Agency
Fe	- Ferro
FeCl ₃ .6H ₂ O	- Cloreto de ferro hexahidratado
-Fe-OH	- Ferrol
Fh	- Ferrihidrita
Gt	- Goethita
Gt	- Goethita+Ferrihidrita
HCl	- Ácido Clorídrico
HNO ₃	- Ácido Nítrico
ICP-OES	- Espectrofotômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
KH ₂ PO ₄	- Fosfato de potássio
KOH	- Hidróxido de potássio
K ₂ SO ₄	- Sulfato de potássio
NaOH	- Hidróxido de sódio
NaHCO ₃	- Bicarbonato de sódio
OA	- Oxalato de amônio
-OH	- Hidroxila
P	- Fósforo
pH _{PCZ}	- pH de ponto de carga zero
S	- Enxofre
Si	- Silício
-Si-OH	- Silanol
SO ₄ ²⁻	- Sulfato
Sv	- Silvita

LISTA DE SÍMBOLOS

- ® - Marca registrada
- ΔG - Energia livre de Gibbs
- χ -Eletronegatividade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 MATERIAL E MÉTODOS	23
2.1 SÍNTESE DA GOETHITA.....	23
2.2 PURIFICAÇÃO DA AMOSTRA DE GOETHITA SINTÉTICA	23
2.3 SATURAÇÃO DAS AMOSTRAS GT E GTOA COM H_2PO_4^- E SO_4^{2-}	24
2.4 REMOÇÃO DO H_2PO_4^- E SO_4^{2-} ADSORVIDOS POR ESFERA EXTERNA	25
2.5 EXTRAÇÃO DE H_2PO_4^- E SO_4^{2-} ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA	27
2.5.1 Método HNO_3 1 mol L^{-1} em sistema fechado (MELO et al., 2005)	27
2.5.2 EPA 3051A (HNO_3/HCl - 3:1) - Teores totais de P e S (USEPA, 1998)	27
2.6 CARACTERIZAÇÃO	27
2.6.1 Difractometria de raios X de pó.....	27
2.6.2 Área Superficial Específica.....	28
2.6.3 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier e Reflexão total atenuada (ATR - FTIR).....	28
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS GT, GTOA E AMOSTRAS SATURADAS	
29	
3.1.1 Difractometria de raios x (DRX) de pó	29
3.1.2 Área superficial específica.....	30
3.2 ADSORÇÃO DE H_2PO_4^- E SO_4^{2-} POR ESFERA EXTERNA.....	31
3.3 ADSORÇÃO DE H_2PO_4^- E SO_4^{2-} POR ESFERA INTERNA	33
3.3.1 Fósforo	34
3.3.2 Enxofre	41
3.3.3 Relação P/S	46
3.4 MECANISMOS PROPOSTOS DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA.....	47
3.4.1 Superfície da goethita	47
3.4.2 Capacidade de troca de ligantes do oxiânion	48
3.4.3 Adsorção de esfera interna do H_2PO_4^- e SO_4^{2-} nos pH 5 e 9	51
4 CONCLUSÕES	54
REFERÊNCIAS.....	55

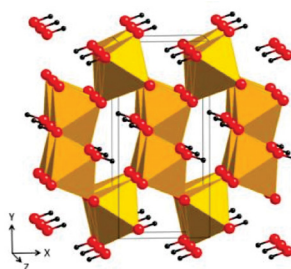
1 INTRODUÇÃO

As partículas coloidais eletricamente carregadas no solo são os filossilicatos 2:1 e 1:1, os óxidos de Fe e Al e a matéria orgânica. As cargas elétricas superficiais do solo podem ser de dois tipos: permanentes, características dos filossilicatos 2:1, e variáveis, como as que ocorrem nas bordas de filossilicatos 1:1 (p. ex. caulinita), na superfície dos óxidos de Fe e Al e na matéria orgânica. As cargas elétricas variáveis são devidas à exposição de grupos hidroxilas ionizáveis das partículas coloidais que podem ganhar ou perder H^+ (protonação e desprotonação) (KHAN; KAR, 2018; ZHAO et al., 2019; FANG et al., 2019; ANDERSON; SPOSITO, 1991).

Os óxidos de Fe (nome genérico para representar os óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos) são os mais abundantes óxidos metálicos do solo, principalmente em solos altamente intemperizados encontrados em locais de clima tropical úmido (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Dentre os principais exemplos dessa classe de minerais, pode-se citar a goethita (α -FeOOH). Esse mineral é o mais abundante óxido de Fe no solo e, devido à sua grande área superficial específica, contribui com grande parte da área superficial total do solo (SCHWERTMANN et al., 1989). A goethita apresenta coloração variando de amarela à levemente marrom e forma-se a partir de rochas com baixa concentração de Fe e em locais com maiores teores de matéria orgânica e temperaturas mais amenas (SCHWERTMANN et al., 1989).

A goethita possui conformação ortorrômbica com estrutura formada por octaedros de Fe^{3+} ocupando os sítios octaédrais do tipo EHC (Empacotamento Hexagonal Compacto ou forma α), rodeadas por 6 grupos -OH, apresentando filas duplas de octaedros preenchidos e vazios alternados. Os octaedros compartilham aresta dentro da corrente dupla e vértice entre as correntes (SCHWERTMANN et al., 1989).

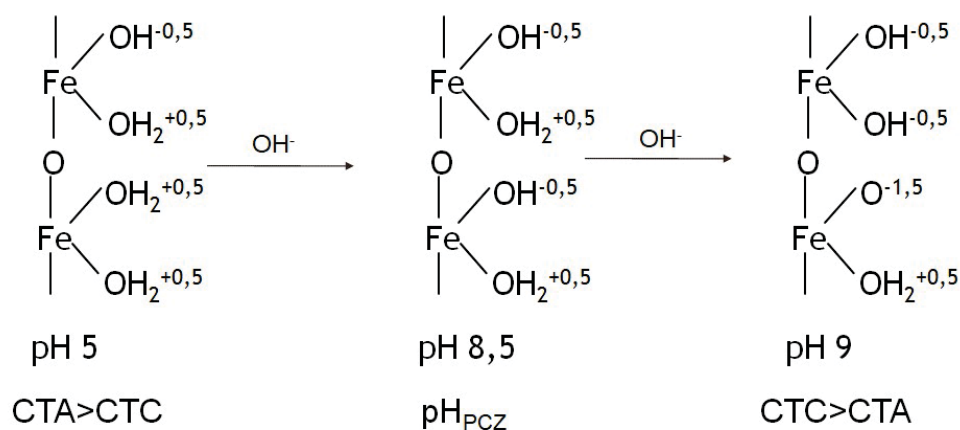
FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA GOETHITA



FONTE: Blanchard et al., 2014.

Dada a presença de grupamentos hidroxila em sua superfície, a goethita apresenta carga variável ou dependente de pH (NGUYEN et al., 2017). Graças à menor eletronegatividade do Fe em relação ao Si e Al dos filossilicatos 2:1 e 1:1 e aos óxidos de Al (ALLEONI; MELO; ROCHA, 2009), nos grupos ferróis de superfície das ligações Fe-OH ocorre uma maior aproximação do par eletrônico ao oxigênio, o que torna o hidrogênio pouco ionizável (grupo de menor acidez), fazendo com que pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos óxidos de Fe situe-se entre 8 e 9 (FIGURA 2) (COSTA; BIGHAM, 2009; QU; CWIERTNY, 2013). Kosmulski (2018) relata valores de pH_{PCZ} de amostras de goethita sintética variando entre 6,2 – 9,6. A acidez dos principais grupos reativos de superfície decresce e o valor do pH_{PCZ} aumenta na seguinte ordem: silanol (-Si-OH), aluminol (-Al-OH) e ferrol (-Fe-OH) (COSTA; BIGHAM, 2009; GAIGEOT; SPRIK; SULPIZI, 2012). Considerando que o pH dos solos está normalmente muito abaixo da faixa do pH_{PCZ} da goethita, esta encontra-se com expressivo predomínio de cargas positivas (capacidade de troca de ânions - CTA) nesse ambiente (XU et al., 2015). O excesso de CTA torna a goethita um excelente adsorvente (adsorção não específica ou esfera externa) de diversas moléculas negativamente carregadas com importância agronômica, farmacêutica e ambiental (JIA et al., 2019; ZHAO; LIU; QIN, 2017; STOLZE et al., 2019).

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA VARIAÇÃO DA CARGA SUPERFICIAL NA GOETHITA DE ACORDO COM O pH.



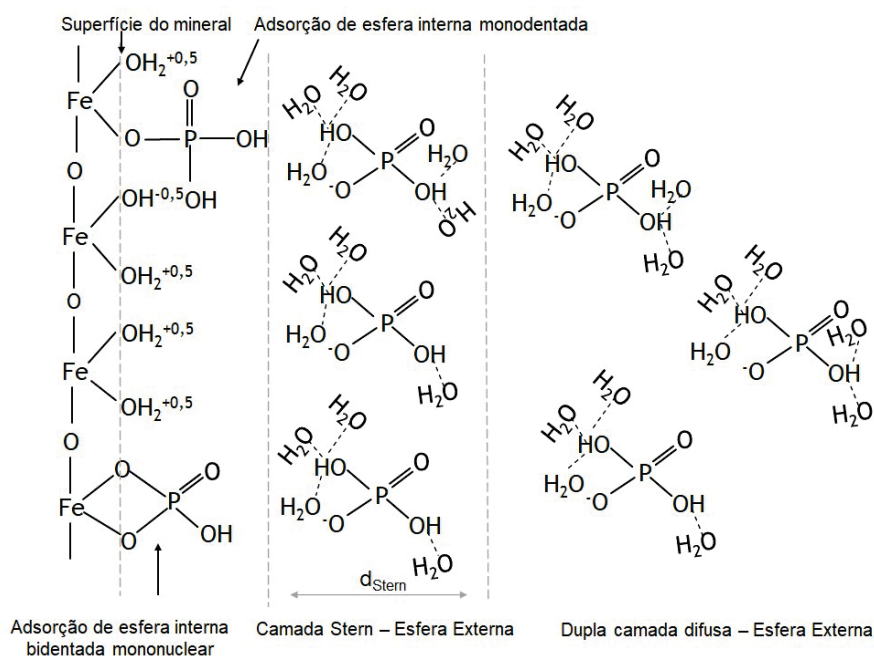
FONTE: A autora (2020).

LEGENDA: CTA – Capacidade de troca de ânions; CTC – Capacidade de troca de cátions; pH_{PCZ} – pH do ponto de carga zero.

O P é um dos elementos essenciais importante em processos fisiológicos e bioquímicos do metabolismo animal e vegetal, sendo componente estrutural de ácidos nucleicos, co-enzimas, fosfoproteínas, fosfolipídeos e moléculas de armazenamento de energia (ADP e ATP) (BUNEMANN; CONDRON, 2007; GEORGE; HINSINGER; TURNER, 2016). No solo, pode ocorrer na forma orgânica (P_o) e inorgânica (P_i) e adsorvido na forma de oxiânion ($H_2PO_4^-$) nas cargas superficiais positivas dos óxidos de Fe e Al na fração argila (MACDONALD et al., 2011; WENG; VEGA; VAN RIEMSDIJK, 2011). Em solos ácidos, o P_i está normalmente precipitado com Fe^{3+} e adsorvido por esfera interna aos óxidos de Fe e Al e, em solos alcalinos, reage prioritariamente com Ca^{2+} , estando, em ambas as situações, na forma insolúvel e não disponíveis às plantas (GUSTAFSSON; MWAMILA; KERGOAT, 2012; ROBERTS; JOHNSTON, 2015; YADAV; VERMA, 2012). Estima-se que menos de 1% do P_i e P_o do solo esteja disponível para as plantas, tornando necessária a aplicação de fertilizantes fosfatados para a prática da agricultura (BUNEMANN, 2015).

A disponibilidade de P nos solos é regida por diversas reações bióticas e abióticas, intimamente afetadas pelo pH do meio (BUNEMANN, 2015). A forma aniônica predominante entre pH 2,1 e 7,2 é o ortofosfato ($H_2PO_4^-$) e para valores de pH entre 7,2 e 12,3 a forma HPO_4^{2-} passa a ser a mais abundante (LINDSAY, 1979). A situação de cargas opostas na superfície dos óxidos de Fe e Al (FIGURA 2) favorece a adsorção do nutriente por esfera externa, quando o $H_2PO_4^-$ é atraído eletrostaticamente e passa a ocupar posições na camada Stern e Dupla Camada Difusa dos óxidos de Fe e Al (KIM et al., 2011; HIEMSTRA et al., 2010). Na camada Stern, os íons $H_2PO_4^-$ podem perder a água de hidratação para se ligarem covalentemente com a superfície dos óxidos de Fe e Al (FIGURA 3). Essa adsorção de esfera interna pode ser mononuclear ou binuclear, tornando o nutriente temporariamente indisponível para plantas e microorganismos (PERSSON; NILSSON; SJÖBERG, 1996; TEJEDOR-TEJEDOR; ANDERSON, 1990; ARAI; SPARKS, 2001; LUENGO et al., 2006; KUBICKI et al., 2012).

FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MODELO DE GOUY-CHAPMAN-STERN DE ADSORÇÃO DO H_2PO_4^- POR ESFERA EXTERNA NA DUPLA CAMADA DIFUSA E NA CAMADA STERN E PERDA DA ÁGUA DE HIDRATAÇÃO E PASSAGEM DO OXIÂNION PARA A POSIÇÃO INTRAMICELAR DO ÓXIDO DE Fe (ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA)



FONTE: A autora (2020).

O sulfato (SO_4^{2-}) é a principal fonte do S às plantas e é um dos ânions mais amplamente encontrados em todo meio ambiente (SCHERER, 2009; GU et al., 2016). Sua concentração é geralmente elevada em áreas onde as águas superficiais são ácidas, principalmente em locais próximos da mineração de pirita (FeS_2) (FUKUSHI et al., 2013). Nesse caso, quando os ambientes aquosos são simultaneamente ácidos e ricos em SO_4^{2-} e Fe^{2+} , com a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , pode ocorrer a formação de Schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_8-2x(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ onde $1 \leq x \leq 1.75$) (BIGHAM, 1994; FERNANDEZ-MARTINEZ et al., 2010). Graças à sua alta reatividade pela presença do SO_4^{2-} , a Schwertmannita participa da retenção de outros oxiânions em sua estrutura, tais como SeO_4^{2-} , AsO_4^{3-} e CrO_4^{2-} (WANG et al., 2015; FERNANDEZ-MARTINEZ et al., 2010). Já a jarosita [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$], formada preferencialmente em ambientes ácidos, ricos em sulfato e ferro, participa do controle da acidez dos sistemas aquáticos e da mobilidade de elementos traços contaminantes no ambiente (WHITWORTH et al., 2020).

O sulfato e o fosfato encontram-se na forma de tetraedros, com os cátions centrais S^{6+} e P^{5+} coordenados com 4 oxigênios (PEAK; FORD; SPARKS, 1999). Em

solos tropicais, onde a CTA é elevada, o sulfato, a exemplo do fosfato, pode ser adsorvido por esfera interna aos óxidos de Fe e Al, tornando-se indisponível (PAUL; KUBICKI; SPARKS, 2007). Nos óxidos de Fe e Al sabe-se que sulfato pode ser adsorvido tanto por esfera externa quanto por esfera interna (LEFÈVRE, 2004; HINKLE et al., 2015). Nos últimos anos, diversos estudos de investigação do mecanismo de adsorção de oxiânions em goethita sintética, empregando técnicas como EXAFS (Extended X-ray Adsorption Fine Structure), ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared) e NMR (Nuclear Magnetic Resonance) ^{31}P , têm sido publicados na literatura (KIM et al., 2011; KUBICKI et al., 2012; WAIMAN et al., 2013; ABDALA et al., 2015; HINKLE et al., 2015).

Como hipótese do presente estudo, os mecanismos da adsorção de esfera interna de H_2PO_4^- e SO_4^{2-} ocorrem em função do grupo hidroxilado na superfície dos óxidos de Fe, com base nas expectativas de protonação de superfície (função do pH), força de ligação Fe-O, tempo de contato do oxiânion com a superfície hidroxilada e capacidade de troca de ligantes do oxiânion: i) a adsorção de esfera interna de H_2PO_4^- e SO_4^{2-} será mais intensa na amostra de goethita sem tratamento prévio de purificação com oxalato de amônio (goethita não-purificada) pois é esperado que haja óxidos de ferro amorfo que, por possuírem alta reatividade, aumentarão a adsorção dos ânions; ii) a adsorção de esfera interna de H_2PO_4^- e SO_4^{2-} será mais efetiva nos grupo ferrol diprotonado ($-\text{FeOH}_2^{+0,5}$) e menos efetiva nos grupos $-\text{Fe-OH}^{-0,5}$ e $-\text{FeO}^{-1,5}$; iii) o maior tempo de contato irá favorecer a passagem dos oxiânions da camada Stern para a porção intramicelar (adsorção de esfera externa para esfera interna); iv) a adsorção do H_2PO_4^- será mais intensa por sua maior capacidade de troca com os ligantes $\text{OH}^{-0,5}$ e $\text{OH}_2^{+0,5}$ em relação ao SO_4^{2-} . Nesse contexto, os objetivos desse estudo foram avaliar a intensidade da adsorção de esfera interna de H_2PO_4^- e SO_4^{2-} em diferentes condições experimentais (diferentes pHs, pureza da goethita e tempos de contato) em amostras de goethitas sintéticas e estabelecer os mecanismos envolvidos nessas ligações. A goethita foi escolhida como adsorvente por ser o óxido de Fe mais abundante nos solos oxidados e o sulfato e fosfato por resultados prévios na literatura quanto a diferenças em suas intensidades de adsorção de esfera interna nos óxidos de Fe. A compreensão dos mecanismos de adsorção pode fornecer informações importantes no sentido de obter melhores previsões de transporte e biodisponibilidade desses nutrientes nos solos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 SÍNTESE DA GOETHITA

A síntese da goethita seguiu a reação apresentada abaixo:



Equação 1

A goethita foi sintetizada em béquer de 2000 mL, adicionando-se lentamente e sob vigorosa agitação com bastão de vidro, 180 mL de solução de KOH 3,5 mol L⁻¹ em 100 mL de solução de FeCl₃.6H₂O 1,0 mol L⁻¹. O volume da mistura foi completado para um total de 2000mL com água ultrapura (18,2 MΩ.cm a 25°C - Millipore Direct-Q System), novamente sob agitação. A solução resultante foi deixada em estufa a 70 °C durante 72 h. Decorrido o tempo de incubação em estufa, a água sobrenadante foi descartada, adicionando-se 200 mL de água Milli-Q para lavagem do produto. O pH do meio foi ajustado para 8,5 com o auxílio de solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ ou de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Logo após, o material foi transferido para tubos de centrifuga e a suspensão centrifugada sob rotação de 2000 rpm por 10 min, descartando-se a solução sobrenadante. O processo de lavagem foi repetido quatro vezes (SCHWERTZMANN; CORNELL, 1991). O produto foi seco em estufa à 40 °C por aproximadamente quatro dias. Posteriormente as amostras foram maceradas, com auxílio de graal e pistilo de porcelana, peneiradas em peneiras de 0,02 mm de malha.

2.2 PURIFICAÇÃO DA AMOSTRA DE GOETHITA SINTÉTICA

A purificação para extração de possíveis óxidos de ferro amorfos foi realizada pelo método com oxalato de amônio ((NH₄)₂C₂O₄·H₂O) na ausência de luz (McKEAGUE, 1966).

Em tubos de centrifuga de polipropileno, foram pesados 3,0 g da goethita na presença de 75 mL de solução 0,2 mol L⁻¹ de oxalato de amônio com o pH ajustado em 3,0. O balão volumétrico com a solução de oxalato de amônio e os tubos de

centrífuga foram protegidos da luz, envolvendo-os com papel kraft. Os tubos foram colocados em agitador orbital por 2 horas sob rotação de 100 rpm.

Para remover o excesso de sais, ao final das extrações, as amostras foram lavadas duas vezes com 50 mL de água Milli-Q, centrifugando-as durante 10 min sob rotação de 2000 rpm. Logo após esse procedimento, as amostras foram secas em estufa a 40 °C por aproximadamente 5 dias para posterior tamisação e análises por difratometria de raios X.

A extração com oxalato de amônio resultou em dois conjuntos de amostras, que foram usadas nos experimentos de saturação H_2PO_4^- e SO_4^{2-} ; i) Gt - amostra sem tratamento com oxalato de amônio; ii) GtOA – amostra tratada com oxalato de amônio.

2.3 SATURAÇÃO DAS AMOSTRAS Gt e GtOA COM H_2PO_4^- E SO_4^{2-}

Em tubos de centrífuga de polietileno, 5,0 g de Gt e 5,0 g de GtOA (em duplicata) foram separadamente pesados e misturados com 150 mL de H_2O ultrapura Milli-Q. Em seguida, adicionou-se 13,17 g de KH_2PO_4 , o que correspondeu a concentração de 20.000 mg L^{-1} . O mesmo procedimento foi realizado para a saturação com S, adicionando-se 16,30 g de K_2SO_4 , o que correspondeu a concentração de 20.000 mg L^{-1} .

Esse procedimento básico de saturação com P e S foi repetido nas seguintes condições experimentais: dois tempos de agitação (24 e 240 h - ciclo curto e ciclo longo – cc e cl) e dois valores de pH (5,0 e 9,0).

O ajuste do pH para 5,0 da mistura amostra/solução de saturação foi feito com adição de solução de HNO_3 1,0 mol L^{-1} ou NaOH 1,0 mol L^{-1} . Após o ajuste, as amostras foram levadas para agitação em agitador orbital a uma rotação de 100 rpm por 24 h (saturação em ciclo curto). Para a saturação das amostras a pH 5,0 em ciclo longo, o contato amostra/solução foi de 240 h, adotando-se ciclos periódicos de 20 h de agitação em agitador orbital a 100 rpm, seguida de repouso de 4 h.

O ajuste para o pH 9,0 da mistura amostra/solução de saturação também foi feito com adição de solução de HNO_3 1,0 mol L^{-1} ou NaOH 1,0 mol L^{-1} . Para esse experimento, usou-se apenas a saturação em ciclo longo (240 h), pois espera-se que a influência do tempo de contato na saturação seja mais relevante na condição ótima de adsorção (pH 5,0).

Após todos os experimentos de saturação com H_2PO_4^- e SO_4^{2-} , as amostras foram transferidas para membranas de diálise de celulose (Sigma-Aldrich, reference number D9527). As membranas foram colocadas em uma bandeja e imersas em água Milli-Q por 21 dias, com renovação diária da água Milli-Q (FIGURA 4). Esse procedimento foi para a retirada do excesso de sais (formas solúveis), ou seja, lavagem do H_2PO_4^- e SO_4^{2-} livres em solução. No vigésimo primeiro dia, os teores de P e S foram abaixo do limite de quantificação ($\text{P} - 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{S} - 0,1 \text{ mg L}^{-1}$) pelo método de espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Decorrido esse tempo, transferiu-se os conteúdos das membranas para tubos de centrífuga para concentrar o resíduo de Gt e GtOA. As amostras saturadas foram secas em estufa a 40°C , tamizadas em malha de 0,2 mm e homogeneizadas.

FIGURA 4 – DIÁLISE EM BANDEJAS DAS AMOSTRAS DE GOETHITA SATURADAS COM SULFATO



FONTE: A autora (2020)

2.4 REMOÇÃO DO H_2PO_4^- E SO_4^{2-} ADSORVIDOS POR ESFERA EXTERNA

Para garantir a remoção do H_2PO_4^- e SO_4^{2-} adsorvidos por esfera externa, as amostras foram submetidas às seguintes extrações sequenciais. Cerca de 4,0 g de amostras saturadas com H_2PO_4^- e SO_4^{2-} foram colocadas em tubos de centrífuga de polipropileno na presença de 80 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (ANDRADE et al., 2009). Os tubos seguiram para agitação durante 1 hora a 100 rpm e em seguida as suspensões foram centrifugadas por 10 minutos a 2000 rpm. O extrato foi filtrado em

filtros de faixa azul (filtração lenta) e os teores de P e S foram determinados por ICP-OES.

Esse procedimento de extração foi repetido mais uma vez, resultando em duas extrações com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e, conseqüentemente, dois extratos para leitura em ICP-OES.

Em seguida, as amostras foram duplamente lavadas com 80 mL de H_2O Milli-Q. Após a centrifugação final, depois da segunda lavagem com H_2O Milli Q, as amostras foram levadas à estufa para serem secas a 40°C .

Em seguida, usou-se o método da resina trocadora de ânions (MCKEAN; WARREN, 1996; RHEINHEIMER; ANGHINONI; KAMINSKI, 2000 - com adaptações) para garantir que todo o H_2PO_4^- e SO_4^{2-} adsorvidos por esfera externa das amostras fosse removido.

Foram feitos 12 retângulos de resina trocadora de ânions (AR103 QDP 434 IONICS INC.), com dimensões de 8,5 cm por 5 cm ($42,5 \text{ cm}^2$). Os retângulos foram funcionalizados com agitação a 100 rpm por 2 horas com 160 mL de NaHCO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

Logo após essa etapa, a resina foi recuperada com agitação a 100 rpm por 2 horas com 160 mL de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e com 160 mL de água ultrapura Milli-Q.

Cerca de 4,0 g de cada amostra saturada com H_2PO_4^- e SO_4^{2-} foram colocadas em potes grandes de plástico com tampa (em duplicata) na presença da tira de resina de $42,5 \text{ cm}^2$ e 170 mL de água ultrapura Milli-Q. Os potes foram agitados a 100 rpm por 16 horas.

Logo após a agitação, as resinas foram resgatadas com o auxílio de uma pinça, lavadas com jatos de água ultrapura Milli-Q para retirar o excesso de amostra sólida na superfície e colocadas em outros potes contendo 170 mL de HCl a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para que fosse recuperado o H_2PO_4^- e SO_4^{2-} . As resinas foram deixadas em repouso nessa solução por 90 min, seguido por agitação a 100 rpm por 30 min. Os teores de P e S desorvidos da resina foram determinados por ICP-OES.

As amostras foram transferidas para tubos de centrifuga e centrifugadas a 2000 rpm por 10 min. O resíduo nos tubos de centrifuga foram secos em estufa a 40°C , moídos, peneirados em malha de 0,2 mm e acondicionados para determinação das formas de H_2PO_4^- e SO_4^{2-} adsorvidos por esfera interna.

2.5 EXTRAÇÃO DE H_2PO_4^- E SO_4^{2-} ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA

Durante as extrações os seguintes procedimentos foram realizados simultaneamente a todas as etapas: a) todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (18,2 M Ω .cm a 25°C - Millipore Direct-Q System) e após as extrações o material foi filtrado em papel de filtragem lenta (Whatman no 542); b) a determinação dos teores de P e S dos extratos que passaram pelo papel de filtro foi feita por ICP-OES.

2.5.1 Método HNO_3 1 mol L⁻¹ em sistema fechado (MELO et al., 2005)

Foram pesadas 0,25 g de cada amostra em tubos de teflon (em triplicata) na presença de 9 mL de HNO_3 1 mol L⁻¹. Os tubos foram hermeticamente fechados e distribuídos em forno de microondas (Mars Xpress 6, CEM), por 5 min e 30 s, quando a temperatura atingiu 100 °C. Esta temperatura foi mantida por um período adicional de 4 min e 30 s.

2.5.2 EPA 3051A (HNO_3/HCl - 3:1) - Teores totais de P e S (USEPA, 1998)

Cerca de 0,4 g de amostra (quadruplicata) foram transferidas para tubos de teflon na presença de 9,0 mL de HNO_3 concentrado e 3,0 mL de HCl concentrado. Os tubos foram selados e mantidos em um forno de microondas (Mars Xpress 6, CEM) por 8 min e 40 s para aumentar a temperatura para 175°C; esta temperatura foi mantida por um período adicional de 4 min 30 s.

2.6 CARACTERIZAÇÃO

2.6.1 Difratometria de raios X de pó

A caracterização por difratometria de raios X foi realizada em Gt e GtOA, nos sólidos provenientes dos ensaios de saturação com P e S, bem como os resíduos obtidos após cada extração (resina, HNO_3 1,0 mol L⁻¹ e 3051A) em aparelho da marca PAN Analytical, modelo X'pert3 Powder, dotado de Detector Xcelerator Scientific e com fonte de radiação de Cu K α numa amplitude de 10 a 60° 2 θ ,

operando a 40mA e 40kV. O amostrador utilizado foi o Spinner e o software de leitura e tratamento de dados o XRD Data Collection Software e High Score Plus (PAN Analytical).

2.6.2 Área Superficial Específica

A área superficial específica (ASE) das amostras Gt e GtOA e dos sólidos provenientes dos ensaios de saturação com P e S foram determinadas pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) por adsorção por N_2 , utilizando o equipamento Quantachrome™ Nova Stacion C 4000e Surface Area e Pore Analyzer e o software Nova Win na temperatura de 60°C em um tempo de 456 min.

2.6.3 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier e Reflexão total atenuada (ATR - FTIR)

Afim de caracterizar os tipos de ligação de esfera interna (monodentada, bidentada binuclear ou bidentada mononuclear) obtidos com a saturação das goethitas com P foi realizada caracterização por ATR-FTIR de algumas amostras selecionadas: 1) goethita sintética sem saturação com P - em 2 g de Gt, adicionou-se 10 mL de H_2O Milli-Q e ajustou-se o pH da suspensão em 5,0, utilizando soluções HNO_3 0,5 mol L^{-1} ou $NaOH$ 0,5 mol L^{-1} . Em seguida, a amostra foi centrifugada, seca em estufa a 40°C, macerada e peneirada em peneira de 0,2 mm. O mesmo procedimento foi repetido com outra porção de Gt, com pH ajustado em 9,0; 2) Gt pH 5, saturada com P pelo ciclo longo e Gt pH 9, saturada com P pelo ciclo longo – essas amostras foram analisadas após a extração do P adsorvido por esfera externa (extração com $Ca(NO_3)_2$ e resina) e após a extração do P adsorvido por esfera interna com HNO_3 1,0 mol L^{-1} e 3051 A.

Os espectros de ATR-FTIR foram coletados entre os números de onda de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando o acessório ATR em espectrômetro Bruker Invenio® R em uma resolução de 2 cm^{-1} . Todos os espectros coletados e processados em absorbância no software Opus 8.1 e a faixa de número de onda de interesse selecionados manualmente pelo software Origin® 8.5 na região de 950 a 1200 cm^{-1} onde ocorrem bandas associadas à várias vibrações características do fosfato (LEFÈVRE, 2004).

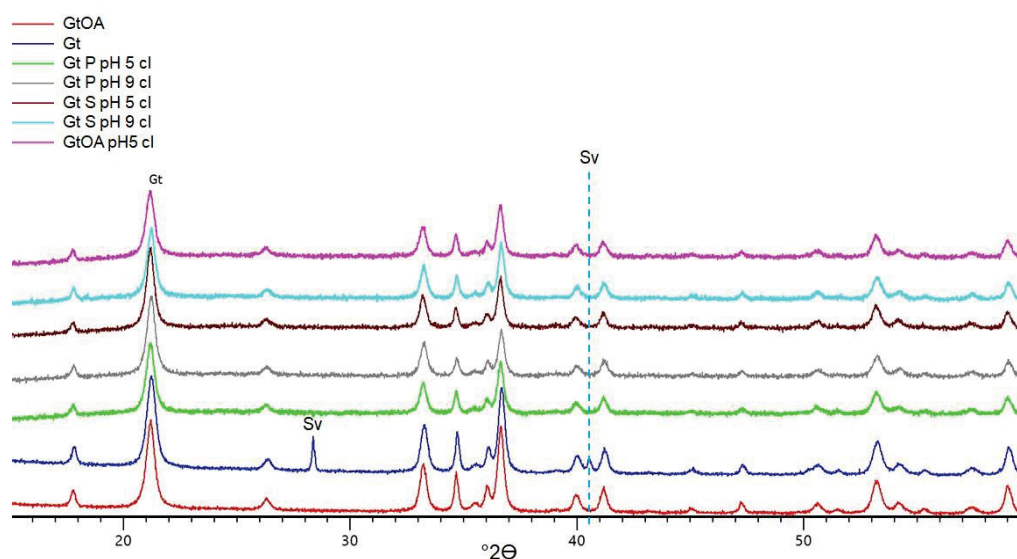
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS GT, GTOA E AMOSTRAS SATURADAS

3.1.1 Difratometria de raios x (DRX) de pó

Observa-se o mesmo padrão dos dois difratogramas de raios X tanto para Gt, GtOA e as amostras provenientes da saturação com P e S (FIGURA 5). A reflexão difusa (elevada largura a meia altura) da Ferrihidrita (óxido de ferro amorfo) não aparece no DRX onde se tem predomínio de fase cristalina na amostra (goethita).

FIGURA 5 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIÇÃO $\text{CuK}\alpha$) DAS AMOSTRAS DE GOETHITA



FONTE: A autora (2020)

LEGENDA: GtOA (goethita tratada com OA), Gt (goethita sem tratamento com OA), Gt P pH 5 cl – goethita (sem tratamento com OA), saturada com KH_2PO_4 , pH ajustado a 5,0 e saturação por ciclo longo (240 h); pH 9 cl - pH ajustado a 9,0; Gt S pH 5 cl – goethita (sem tratamento com OA), pH ajustado a 5,0, saturada com K_2SO_4 e saturação por ciclo longo (240 h); pH 9 – pH ajustado a 9,0.

Os picos observados em 21,31; 33,30; 34,69; 36,70; 40,04; 41,20; 45,22; 47,33; 50,70; 53,26 e 55,43 $^{\circ}2\theta$ também foram observados por Jaiswal et al. (2013) e Mohamed et al. (2017) em seus trabalhos de caracterização de goethita e

atribuídos a goethita ortorrômbica cristalina conforme carta JCPDS (JCPDS 29-0713 com parâmetros de cela $a = 4,608 \text{ \AA}$, $b = 9,956 \text{ \AA}$ e $c = 3,02 \text{ \AA}$). Esses autores, no entanto, não observaram o pico em $26,39^\circ 2\theta$, também atribuído ao padrão de goethita por Villacís-García et al. (2015). O pico observado somente em Gt em $28,41^\circ$ e $40,59^\circ 2\theta$ é atribuído à Silvita (Sv - KCl), mineral que é originado na síntese da goethita, conforme apresentado na Equação 1 (Página 23). As demais amostras saturadas, não apresentadas na FIGURA 5, apresentaram difratogramas idênticos às amostras representadas.

3.1.2 Área superficial específica

As áreas superficiais específicas (ASE) de Gt e GtOA foram $32,9$ e $32,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Torrent et al. (1990) sintetizaram 31 goethitas por métodos diferentes de preparação e encontraram ASE variando entre $21 - 115 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Com exceção da Gt pH 5 cc saturada com P, as demais amostras saturadas com o H_2PO_4^- e SO_4^{2-} apresentaram ASE superiores em relação as amostras originais GtOA e Gt (TABELA 1). Em média, as amostras saturadas com H_2PO_4^- (pH 5) ou HPO_4^{2-} (pH 9) apresentaram uma ASE de $41,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e as amostras saturadas com SO_4^{2-} apresentaram uma ASE média de $37,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Com a adsorção de H_2PO_4^- e SO_4^{2-} por esfera interna a superfície da goethita fica mais carregada (FIGURA 3), o que amplia a ASE dessas matrizes.

Schwertmann et al. (1985) testaram o efeito da temperatura de incubação de síntese nas ASE de onze amostras de goethita e a relação entre Fe_0 (Fe proveniente da extração com OA) e Fe_t (conteúdo total de Fe da amostra) – Fe_0/Fe_t . Com o aumento da temperatura, que variou de 4 a 90°C , observou-se tanto diminuição da ASE, quanto diminuição de Fe_0/Fe_t . Esse comportamento indicou completa formação de goethita para sínteses realizadas acima de 60°C , sugerindo que as pequenas quantidades de Fe_0 não se originaram de óxidos de ferro amorfo como a Ferrihidrita. A temperatura de incubação na síntese da goethita no presente de trabalho foi de 70°C .

TABELA 1 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (ASE) DAS DIFERENTES AMOSTRAS.

Tratamentos	m ² g ⁻¹	
	P	S
Gt pH 5 cc	31,2	42,8
GtOA pH 5 cc	-	36,1
Gt pH 5 cl	38,4	34,4
GtOA pH 5 cl	46,6	35,3
Gt pH 9 cl	46,2	33,2
GtOA pH 9 cl	45,7	42,8

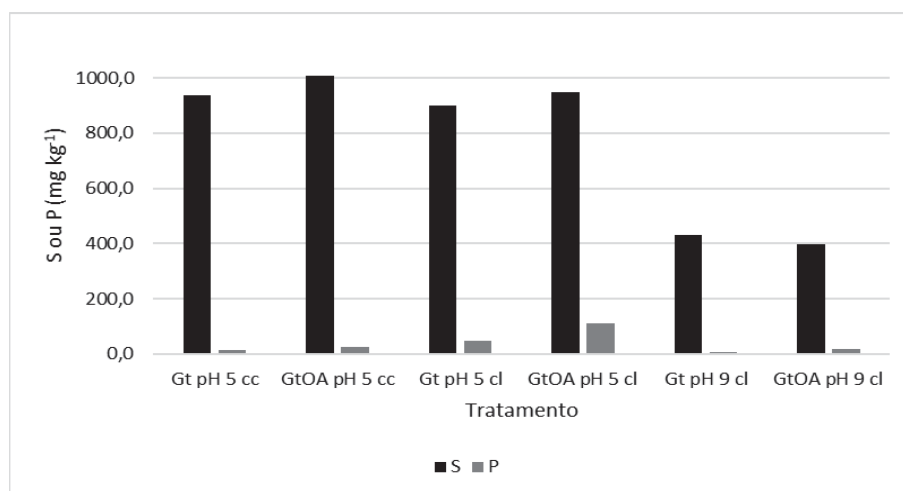
FONTE: A autora (2020).

LEGENDA: Gt pH 5 cc – Goethita (sem tratamento com OA), pH ajustado a 5,0 e saturação por ciclo curto (24 h); GtOA – goethita (amostra tratada com OA); cl – saturação por ciclo longo (240 h); pH 9 – pH ajustado em 9,0. Observação: não houve amostra suficiente de Gt OA pH 5 cc para realizar essa caracterização.

3.2 ADSORÇÃO DE H₂PO₄⁻ E SO₄²⁻ POR ESFERA EXTERNA

Os teores trocáveis (esfera externa) de S e P consistem na soma das duas extrações com Ca(NO₃)₂ e das duas extrações com resina de troca aniônica (FIGURA 6). Em pH 5, os teores de S variaram de 900,7 a 1009,5 mg kg⁻¹. Já os dois tratamentos de saturação em pH 9 apresentaram teores aproximadamente duas vezes menores. No caso do P, a máxima adsorção por esfera externa foi de 110,3 mg kg⁻¹ nas amostras tratadas a pH 5 e 16,4 mg kg⁻¹ para os dois tratamentos a pH 9 (FIGURA 6).

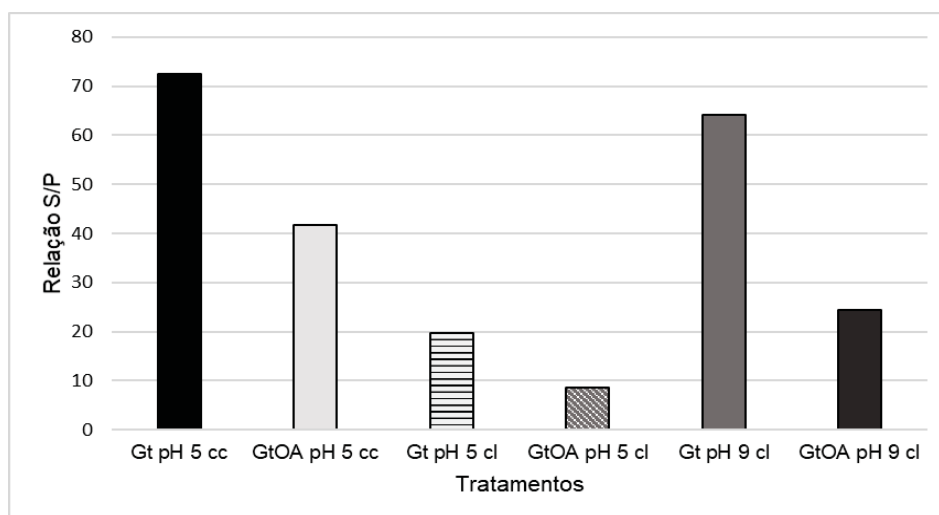
FIGURA 6 – TEORES TROCÁVEIS (ESFERA EXTERNA) DE P E S DE SO_4^{2-} e H_2PO_4^- DAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt pH 5 CC – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 h); GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 h); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0



FONTE: A autora (2020)

A adsorção de esfera externa ocorre quando uma ou mais moléculas de água permanecem entre o ligante e o átomo central, que permanece nas posições da dupla camada difusa e camada de Stern (FIGURA 3). Nesse caso não há compartilhamento de elétrons entre o ligante e átomo central, o que faz com que os complexos de esfera externa sejam muito mais instáveis que os complexos de esfera interna, uma vez que, nesse último caso, há o compartilhamento de elétrons (SPOSITO, 1994). Esse tipo de adsorção de SO_4^{2-} e H_2PO_4^- se dá por atração eletrostática pois em pH ácido predomina a biprotonação dos grupamentos ferróis ($-\text{FeOH}_2^{+0,5}$) (FIGURA 2). Já em pH básico próximo ao pH_{PCZ} dos óxidos de Fe (entre 8 e 9) há maior densidade de grupos ferróis com uma protonação ($-\text{FeOH}^{-0,5}$) e deprotonados ($-\text{FeO}^{-1,5}$) com cargas negativas, o que dificulta a atração eletrostática entre ânion e mineral. A adsorção por esfera externa do S foi, no mínimo, 8,6 vezes maior do que de P. A amostra Gt pH 5 cc adsorveu 72,5 vezes mais SO_4^{2-} por esfera externa que H_2PO_4^- (FIGURA 7).

FIGURA 7 – RELAÇÃO DOS TEORES TROCÁVEIS DE S/P (ADSORÇÃO POR ESFERA EXTERNA) DAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt pH 5 CC – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 h); GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 h); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.



FONTE: A autora (2020).

Aparentemente, nos experimentos de saturação, H_2PO_4^- (pH 5,0) ou HPO_4^{2-} (pH 9,0) da camada de Stern (camada de contato com a superfície mineral) perderam com facilidade a sua água de hidratação formando, preferencialmente, ligações químicas de caráter covalente com a superfície da goethita, o que fez elevar a relação S/P dos teores trocáveis.

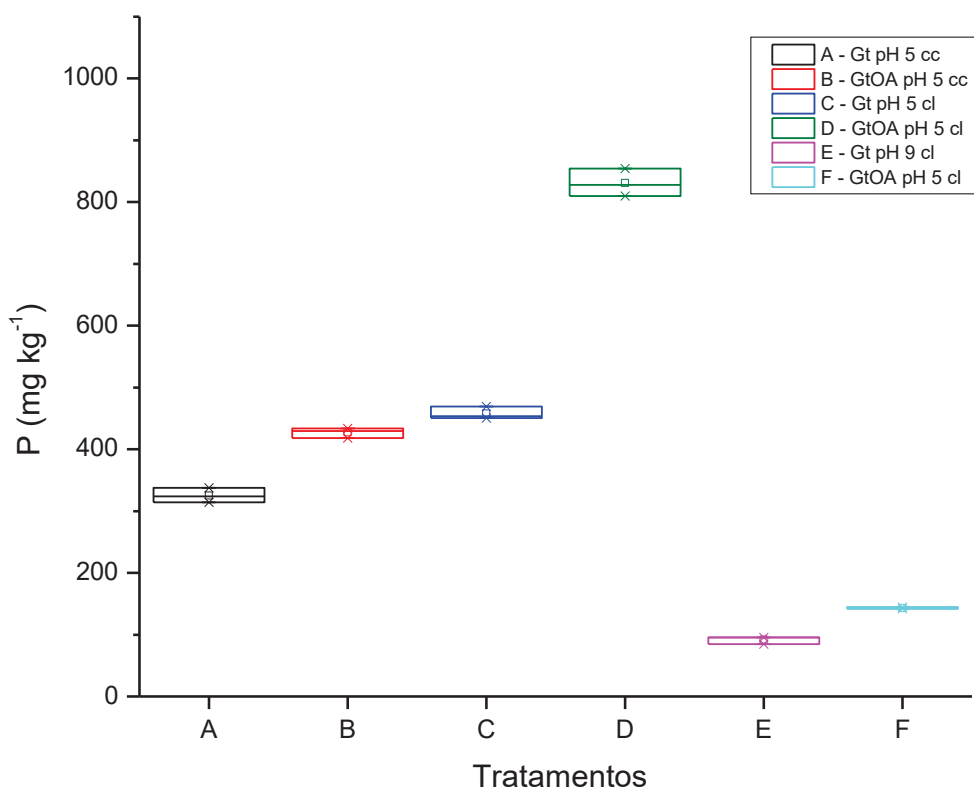
3.3 ADSORÇÃO DE H_2PO_4^- E SO_4^{2-} POR ESFERA INTERNA

A liberação de P ou S pelo ácido HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em sistema fechado envolve reação de hidrólise com ataque das camadas mais externas dos minerais do solo (SIMARD et al., 1992). Já o método EPA 3051A é uma extração de maior energia e extrai formas estruturais dos elementos de interesse (MELO et al., 2016; GUEDES, 2019). Na literatura, o método 3051 é reconhecido como extração pseudo-total de elementos, pois a ausência de HF não ataca minerais silicatados, como quartzo e aluminossilicatos (MELO et al., 2016). Contudo, para os óxidos de Fe a extração 3051A promove a solubilização total da goethita e da hematita (MELO et al., 2016; GUEDES, 2019). Por isso, no presente estudo, os teores de P e S do método 3051A serão considerados totais.

3.3.1 Fósforo

O maior teor de P-HNO₃ foi encontrado no tratamento GtOA pH 5 cl, com uma média de 830,7 mg kg⁻¹ (FIGURA 8). Esse teor é quase seis vezes maior do que o mesmo tratamento, mas com pH ajustado a 9,0 (Gt pH9 cl), cujo teor foi de 143 mg P kg⁻¹. A diferença nos teores de P entre os tratamentos Gt pH 5 cl e Gt pH 9 cl foi expressiva, pois tem-se o aumento significativo de grupos funcionais negativamente carregados (Fe–OH^{-0,5} e Fe–O^{-1,5}) no pH 9.

FIGURA 8 – BOX-PLOT DOS TEORES DE P ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA EXTRAÍDOS COM HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ NAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt pH 5 CC – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 h); GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 h); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.



FONTE: A autora (2020)

O processo de adsorção específica ou esfera interna é explicado pelo conceito de troca de ligantes, quando o grupamento hidroxila é trocado por um oxianion ligante (ACELAS et al., 2013). Na superfície da goethita podem existir três

tipos de grupos funcionais do tipo hidroxilas: $\text{Fe}-\text{OH}_2^{+0,5}$, $\text{Fe}-\text{OH}^{-0,5}$ e $\text{Fe}-\text{O}^{-1,5}$ (FIGURA 2). Em pH ácido, as ligações $\text{Fe}-\text{OH}^{-0,5}$ são protonadas para formar $\text{Fe}-\text{OH}_2^{+0,5}$ (ANTELO et al., 2005). O H_2PO_4^- posiciona-se na camada Stern por maior interação eletrostática quando o pH é ácido, devido a maior probabilidade de ocorrência do grupamento $\text{Fe}-\text{OH}_2^{+0,5}$. Uma vez que o H_2PO_4^- perde sua água de hidratação, ele passa da camada Stern para o posição intramicelar pela formação de ligações químicas de caráter covalente $\text{Fe}-\text{O}-\text{P}$ com a superfície da goethita por meio da quebra da ligação $\text{Fe}-\text{OH}_2^{+0,5}$ na goethita (ACELAS et al., 2013). Sabendo que a água (OH_2) ligada ao ferro (III) no grupo $\text{Fe}-\text{OH}_2^{+0,5}$ é um ligante lábil e pode ser facilmente trocada pelo ligante H_2PO_4^- , forma-se então um complexo de esfera interna que pode originar tanto ligações mono quanto bidentadas (FIGURA 3). Em pH baixo é mais provável que ocorra ligação bidentada com o H_2PO_4^- uma vez que há deslocamento de dois ligantes $-\text{OH}_2$ positivamente carregados adjacentes na goethita por esse oxianion (ACELAS et al., 2013). Já na configuração de superfície dos óxidos de Fe ($-\text{FeO}^{-1,5}$), que passa a predominar em pH acima do pH_{PCZ} , sugere-se que HPO_4^{2-} não seja capaz de trocar o radical $-\text{O}^{-1,5}$. Embora menos intensa, a adsorção do HPO_4^{2-} por esfera interna ocorreu no pH 9. Em pH próximo ao pH_{PCZ} , os grupamentos $\text{Fe}-\text{OH}^{-0,5}$ e $\text{Fe}-\text{OH}_2^{+0,5}$ coexistem e a adsorção por esfera interna acontece perante deslocamento preferencial do grupamento $-\text{OH}_2^{+0,5}$ e, posteriormente do $-\text{OH}^{-0,5}$.

O tempo de agitação, ou seja, o maior tempo de contato das amostras de goethita com a solução concentrada em H_2PO_4^- , favoreceu o processo de adsorção por esfera interna. Comparando o tratamento GtOA pH 5 cl com o GtOA pH 5 cc, a primeira amostra adsorveu quase duas vezes mais H_2PO_4^- (FIGURA 8). Pela teoria de adsorção de esfera externa de Stern (RAHNEMAIE; HIEMSTRA; VAN RIEMSDIJK, 2006), os íons H_2PO_4^- se distribuem na Camada Stern e na Dupla Camada Difusa (FIGURA 3). Nessa teoria, o volume dos íons é considerado e por isso apenas uma pequena parte do H_2PO_4^- pode se acomodar na camada Stern, pois essa camada possui uma espessura finita (d_{Stern}) (BROWN; GOEL; ABBAS, 2016). Apenas esse H_2PO_4^- da Camada Stern em contato com superfície da goethita pode perder a água de hidratação, promover a troca de ligante e fazer ligação de caráter covalente com a superfície da partícula. Depois de liberar esse volume, outro H_2PO_4^- pode entrar na Camada Stern para seguir o mesmo procedimento de adsorção de esfera interna. Então, o que deve demandar tempo não é a troca de

ligantes e a adsorção por esfera interna, mas o acesso dos íons H_2PO_4^- à superfície da partícula, ou seja, passagem da dupla camada difusa para a camada Stern. Strauss, Brummer e Barrow (1997) relatam que a adsorção de H_2PO_4^- envolve rápida troca de ligantes, que pode ser atribuída pela reação do oxianion com os sítios prontamente disponíveis na camada mais externa e exposta do mineral. Com o tempo, porém, pode haver lenta penetração em poros dos cristais onde pode haver incidência de sítios reativos e, conseqüentemente, outras trocas de ligantes (PARFITT, 1989).

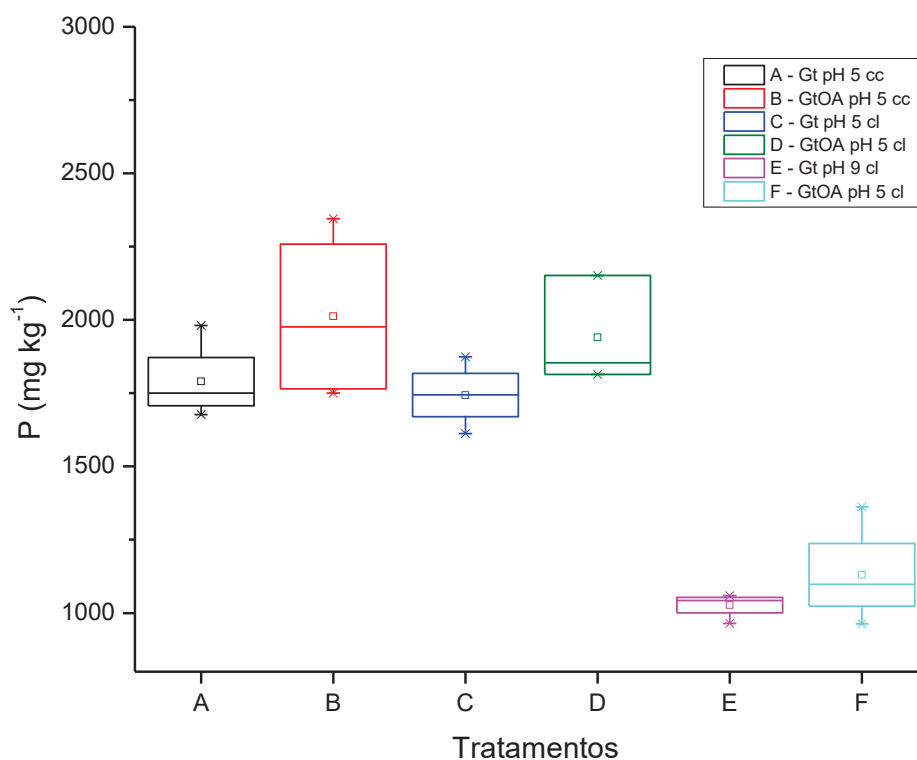
A adsorção de H_2PO_4^- por esfera interna em amostras GtOA foi significativamente superior em relação à Gt, principalmente no ciclo longo de saturação (FIGURA 8). Caso realmente houvesse a presença de óxidos de ferro amorfo na amostra Gt a capacidade de adsorção de H_2PO_4^- por esfera interna seria ampliada e ter-se-ia um comportamento oposto, pois trata-se de um material de baixa cristalinidade e alta reatividade (elevada área superficial específica) (WANG et al., 2013). Porém, descarta-se a formação paralela desse tipo de material de baixa cristalinidade na síntese da goethita, pois não houve redução da ASE da amostra de GtOA (tratada com oxalato de amônio) em relação a amostra Gt (32,6 a 32,9 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente).

A reatividade de superfície da goethita pode variar nos diferentes modos de síntese principalmente devido a diferença na densidade de sítios superficiais reativos que estão presentes em maior ou menor quantidade dependendo da face mais presente na goethita (VILLALOBOS; CHENEY; ALCARAZ-CIENFUEGOS, 2009; HAN; KATZ, 2019). Villalobos et al. (2009) postularam, em seu estudo da reatividade de superfície da goethita, que as faces do tipo (010) e (210) expõem maior quantidade de grupos ferróis mais reativos que as faces do tipo (101) e (001). Então, o tratamento com oxalato de amônio pode ter contribuído para a maior funcionalização da goethita, com solubilização diferenciada de determinados octaedros de Fe de superfície e maior exposição das faces (010) e (210). Como resultado, houve maior adsorção de H_2PO_4^- por esfera interna na amostra GtOA.

Os teores de P adsorvidos por esfera interna extraídos pelo 3051 foram superiores aos teores extraídos pelo HNO_3 1 mol L^{-1} (FIGURA 8; FIGURA 9). Possivelmente, o método EPA 3051 A extraiu o P adsorvido por esfera interna com maior energia de ligação, como a forma bidentada. Acelas et al. (2013) determinaram que a adsorção de esfera interna do tipo bidentada é a forma mais

termodinamicamente estável entre os dois modelos (bidentada e monodentada), com um $\Delta G = -94,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

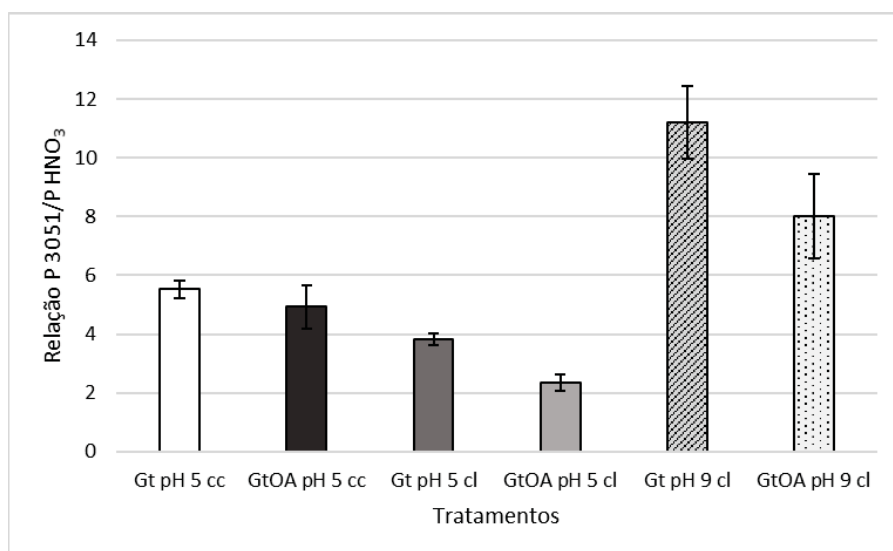
FIGURA 9 – BOX-PLOT DOS TEORES DE P ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA COM O MÉTODO EPA 3051A NAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt pH 5 CC – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 h); GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 h); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.



FONTE: A autora (2020)

A fim de avaliar a intensidade da ligação Fe-O-P foram calculadas relações dos teores de P-3051 e P-HNO₃ (FIGURA 10). As relações para todos os tratamentos foram maiores que 1, evidenciando que é necessário um método de extração mais agressivo que o HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ em sistema fechado para retirada de todo o P adsorvido por esfera interna na goethita.

FIGURA 10 – RELAÇÃO DOS TEORES DE P ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA COM O MÉTODO EPA 3051A E HNO_3 1,0 mol L^{-1} . Gt pH 5 CC – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 h); GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 h); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.



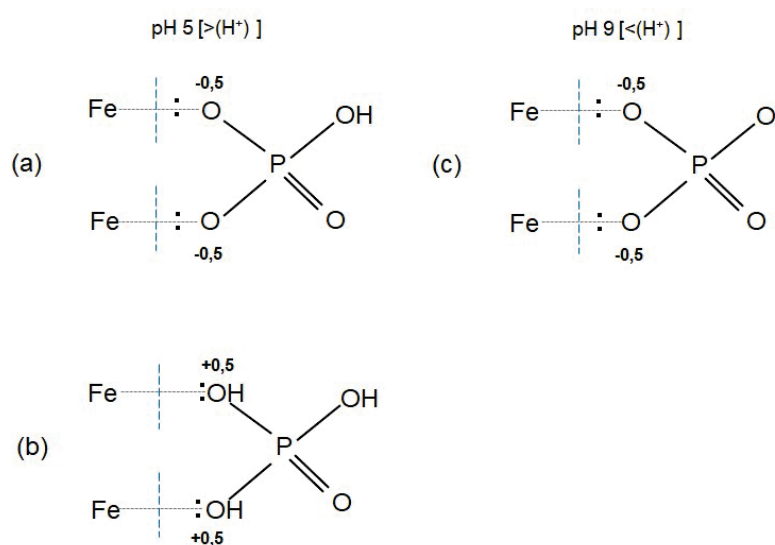
FONTE: A autora (2020).

Comparando os dois conjuntos de experimentos, onde a única variável foi o pH do meio (GtOA pH 5 cl e Gt pH 5 cl *versus* GtOA pH 9 cl *versus* Gt pH 9 cl), as relações P-3051A/P-HNO₃ são expressivamente maiores nos tratamentos com pH 9 (FIGURA 10). Tal resultado parece evidenciar que as adsorções de esfera interna na forma Fe-O-P são mais fracas ou mais facilmente rompidas quando o P está na forma H_2PO_4^- . Essa espécie aniônica predomina entre pH 2,1 e 7,2 enquanto HPO_4^{2-} ocorre entre pH 7,2 e 12,3 (LINDSAY, 1979).

Depois de estabelecidas as ligações mono e bidentadas, no pH 5, devido a maior atividade do H^+ , ocorre a protonação do oxigênio da ligação Fe-O-P, o que muda o excesso de carga desse oxigênio de -0,5 para +0,5 (FIGURA 11a, b). Com essa configuração, o excesso de carga positiva e a presença do próton desloca o par eletrônico da ligação Fe-O em direção ao oxigênio e afasta o par eletrônico do meio da soma dos raios covalentes (FIGURA 11b). Esse deslocamento lateral do par eletrônico enfraquece a ligação Fe-O e favorece a hidrólise promovida pela solução de HNO_3 1,0 mol L^{-1} (menor relação P-3051/P-HNO₃ - FIGURA 10). De maneira oposta, no pH 9 essa protonação não é favorecida e o par eletrônico fica mais deslocado para a posição central da ligação, o que fortalece a ligação Fe-O

(FIGURA 11c). Com os dados já apresentados, é possível concluir que quantitativamente a adsorção por esfera interna é menor no pH 9, mas sua ligação é mais forte em relação ao pH 5.

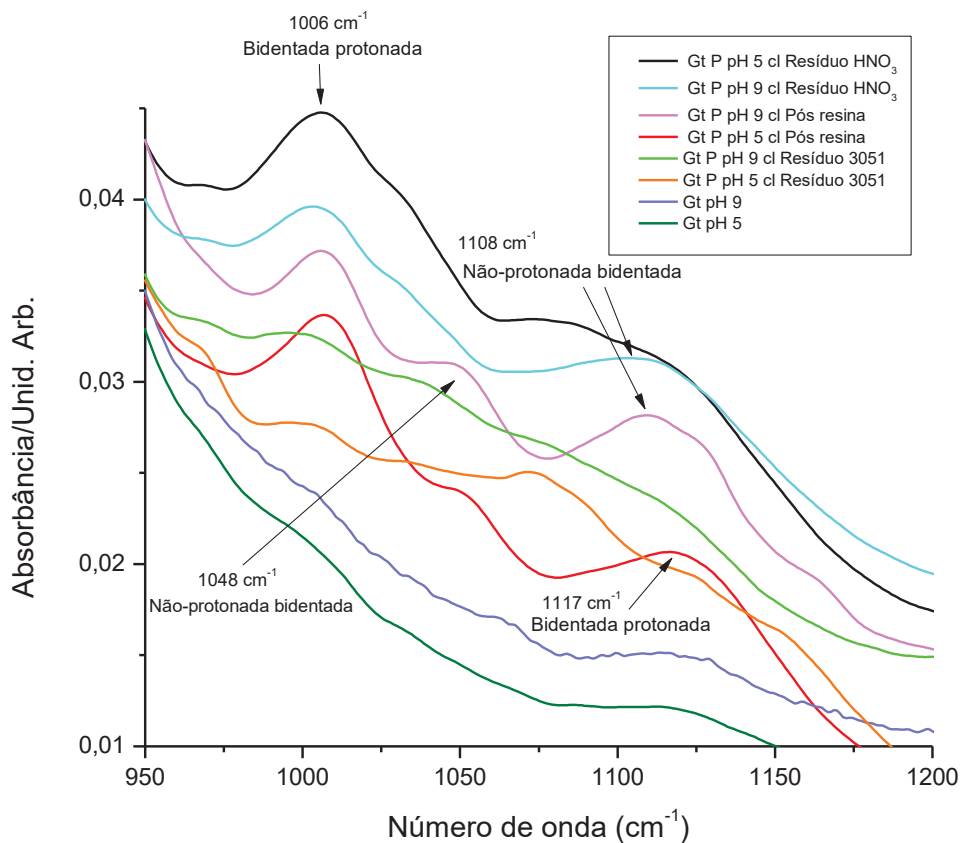
FIGURA 11 – MODELOS DAS ESTRUTURAS DAS LIGAÇÕES BIDENTADAS PROVENIENTES DOS EXPERIMENTOS DE SATURAÇÃO DE Gt pH 5 – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA) E GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA) pH AJUSTADO A 5,0 (a) E (b) E pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0 (c). LINHAS PONTILHADAS EM CINZA REPRESENTAM A LIGAÇÃO QUÍMICA ENTRE Fe E O; LINHAS TRACEJADAS EM AZUL REPRESENTAM O MEIO DA LIGAÇÃO ENTRE Fe E O; DOIS PONTOS NA VERTICAL REPRESENTAM O PAR DE ÉLETRONS COMPARTILHADO ENTRE Fe E O DOS GRUPOS FERROL



FONTE: A autora (2020)

A FIGURA 12 apresenta os espectros obtidos pela análise de espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR-FTIR) das amostras de goethita antes da saturação com $H_2PO_4^-$ ou HPO_4^{2-} (Gt pH 5 e Gt pH 9) e de parte das amostras após cada extração realizada: $Ca(NO_3)_2$ + resina de troca aniônica (saturada apenas com $H_2PO_4^-$ ou HPO_4^{2-} por esfera interna), após extração com HNO_3 1,0 mol L⁻¹ e após extração com USEPA 3051 A.

FIGURA 12 - ESPECTROS OBTIDOS PELA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR-FTIR) DAS AMOSTRAS DE GOETHITA ANTES DA SATURAÇÃO COM H_2PO_4^- OU HPO_4^{2-} (Gt pH 5 e Gt pH 9) E DOS SÓLIDOS APÓS AS EXTRAÇÕES COM: RESINA DE TROCA ANIÔNICA (PÓS RESINA pH 5 e PÓS RESINA pH 9), HNO_3 1,0 mol L^{-1} (RESÍDUO HNO_3 pH 5 E RESÍDUO HNO_3 pH 9) E USEPA 3051 A (RESÍDUO 3051 pH 5 E RESÍDUO 3051 pH 9).



FONTE: A autora (2020).

A banda mais intensa em 1006 cm^{-1} , presente em todos os sólidos analisados, com exceção de Gt pH 5 e Gt pH 9 e com menor intensidade nos resíduos da extração 3051 A foi atribuída por Tejedor-Tejedor e Anderson (1990), em seu trabalho de adsorção de fosfato na interface Gt- H_2O , à ligações bidentadas protonadas entre o Fe-O-P em amostras de goethita. Nessa região, observa-se bandas para todas as amostras saturadas com H_2PO_4^- (pH 5) ou por HPO_4^{2-} (pH 9). Nos espectros das amostras sem saturação não há formação de bandas. As menores intensidade das bandas em 1006 cm^{-1} foram para os resíduos da extração com 3051. Uma pequena fração de P adsorvido por esfera interna (bidentada protonada) resistiu mesmo a essa extração agressiva.

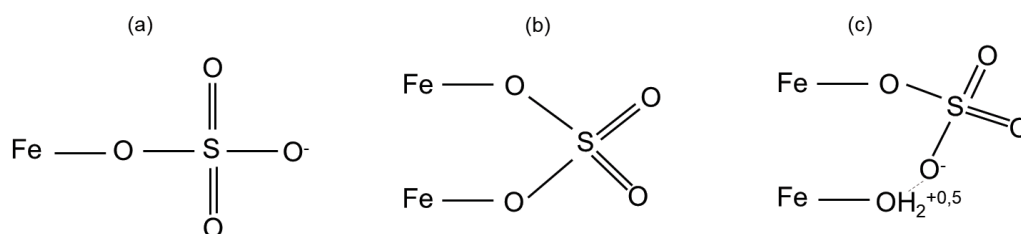
A banda em 1108 cm^{-1} também foi atribuída por Tejedor-Tejedor e Anderson (1990) à formação da configuração bidentada não-protonada. Essa atribuição é consistente com os modelos propostos na FIGURA 11c, pois, esse espectro foi observado apenas nas amostras saturadas a pH 9,0 (pós resina pH 9 e resíduo HNO_3 pH 9). Conforme discutido anteriormente, o pH 9 favorece a adsorção bidentada não-protonada (FIGURA 11c), que é mais estável que ligações bidentadas protonadas (FIGURA 11a, b), o que dificultou a extração com HNO_3 1 mol L^{-1} . Essa banda não é observada nesse mesmo tratamento após a extração com 3051, o que confirma a discussão dos resultados apresentados pela relação P-total/P- HNO_3 . Luengo et al. (2006) em estudo de cinética de adsorção de fosfato em goethita com acompanhamento *in-situ* dos complexos de esfera interna formados em diferentes pH utilizando ATR-FTIR obtiveram resultado que corrobora a conclusão desse trabalho de que a principal configuração de esfera interna formada em pH 9 é a bidentada não-protonada.

Já a banda do resíduo da extração com resina de troca aniônica em pH 5 localizada em 1117 cm^{-1} pode receber a mesma atribuição apresentada por Tejedor-Tejedor e Anderson (1990), Rahnemaie et al. (2007) e Luengo et al. (2006) na região de $1123 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ como característica de ligações goethita-fosfato bidentadas protonadas. As bandas em 1006 e $1123 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ foram observadas principalmente quando os experimentos de adsorção são feitos em baixo pH (TEJEDOR-TEJEDOR; ANDERSON, 1990; LUENGO et al., 2006). Pequenos desvios nas posições das bandas dos espectros de diferentes trabalhos da literatura podem ser atribuídos à variações estruturais das diferentes goethitas (KUBICKI et al., 2012).

3.3.2 Enxofre

O SO_4^{2-} não tem sua forma variável conforme o pH do meio (LINDSAY, 1979). O complexo de esfera interna formado nas reações de adsorção nos colóides do solo varia, portanto, em função dos grupamentos superficiais do mineral. Na literatura é relatado que a adsorção de esfera interna de sulfato aos oxi-hidróxidos de Fe pode originar ligações do tipo monodentada e bidentada binuclear (FIGURA 13).

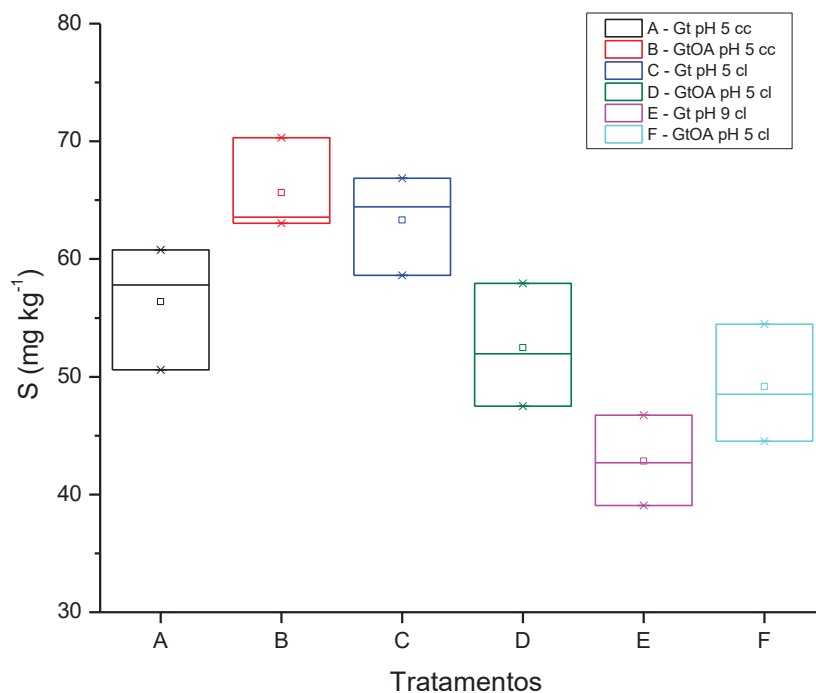
FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO DOS PRINCIPAIS TIPOS DE ADSORÇÃO POR ESFERA INTERNA ENTRE GRUPOS FUNCIONAIS DA GOETHITA E SULFATO (SO_4^{2-}). (a) LIGAÇÃO MONODENTADA; (c) LIGAÇÃO BIDENTADA BINUCLEAR; d) LIGAÇÃO MONODENTADA COM LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO AOS GRUAMENTOS POSITIVAMENTE CARREGADOS EM SUPERFÍCIE



FONTE: Adaptado de Kitadai, Nishiuchi e Tanaka (2018).

O maior teor de S extraído pelo HNO_3 foi obtido no tratamento GtOA pH 5 cc (65,6 mg kg^{-1}) e o menor teor no tratamento Gt pH 9 cl (42,8 mg kg^{-1}) (FIGURA 14). A variação entre as médias dos diferentes tratamentos não foi tão significativa quando comparado com o experimento para o P (FIGURA 8).

FIGURA 14 - BOX-PLOT DOS TEORES DE S ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA COM HNO_3 1,0 mol L^{-1} NAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt pH 5 CC – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 h); GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 h); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.



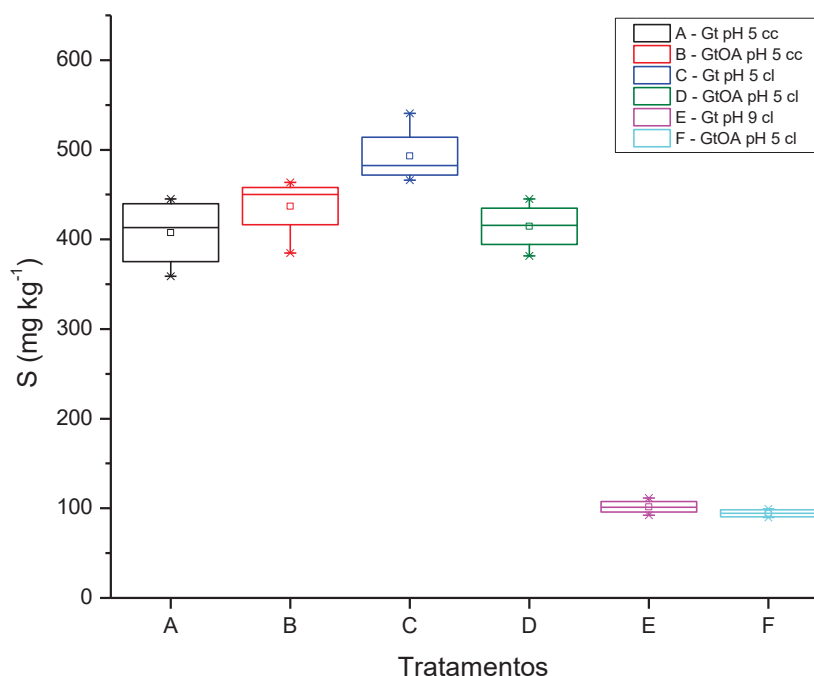
FONTE: A autora (2020)

Estudos de adsorção de sulfato em goethita desde o pH 3,4 até pH 6,8 e em pH 7,0 utilizando ATR-FTIR e Espectroscopia Raman resultaram tanto em adsorção de esfera externa como de esfera interna, sendo que a adsorção de esfera interna apresentaram um acréscimo em condições de baixo pH (WIJNJA; SCHULTNESS, 2000; MUELLER; LEFÈVRE, 2011; HINKLE et al., 2015). Segundo Zhang e Peak (2007) também é possível uma coordenação classificada como de intensidade intermediária por meio de ligações de hidrogênio. Semelhante ao fosfato, a aproximação por atração eletrostática do sulfato à superfície da goethita é possibilitada quanto maior a quantidade de grupos $\text{Fe-OH}_2^{+0,5}$.

Segundo Gu et al. (2016) a adsorção de esfera interna do SO_4^{2-} é mais comprometida pelo aumento do pH do que a adsorção por esfera externa. A troca de ligantes que caracteriza a ocorrência da adsorção de esfera interna só é possibilitada pela maior aproximação do ânion à Camada de Stern. Uma vez que as espécies de esfera externa possuem água de solvatação e estão localizadas mais distantes da superfície, a adsorção de esfera externa é menos sensível às mudanças nas condições de coordenação (KITADAI; NISHIUCHI; TANAKA, 2018).

O máximo de enxofre obtido pelo método USEPA 3051 A foi para o tratamento Gt pH 5 cl (493 mg kg^{-1}) e o mínimo para o tratamento GtOA pH 9 cl (93 mg kg^{-1}) (FIGURA 15). Semelhante aos experimentos de saturação com P, o pH do meio é a principal variável que influencia as reações de adsorção de esfera interna do SO_4^{2-} .

FIGURA 15 – BOX-PLOT DOS TEORES DE S ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA COM EPA 3051. Gt pH 5 CC – GOETHITA+FERRI-HIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 HORAS); Gt – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 HORAS); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.



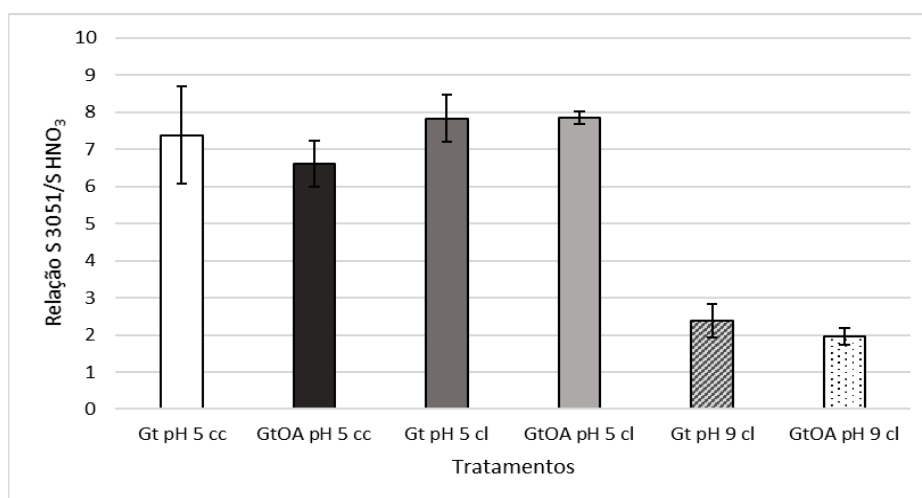
FONTE: A autora (2020)

A formação do grupamento $\text{Fe-OH}_2^{+0,5}$ favoreceu a troca de ligante. Acelas et al. (2013) calcularam por DFT (Density Functional Theory) a energia livre de Gibbs, uma medida de estabilidade das ligações dos complexos possíveis na adsorção de esfera interna do SO_4^{2-} em superfícies teóricas de óxi-hidróxidos de Fe em diferentes pH. As condições de pH foram simuladas variando as proporções de grupamentos positivamente ou negativamente carregados de superfície ($-\text{OH}_2^{+0,5}$ e $-\text{OH}^{-0,5}$). Os resultados dos cálculos mostram que em pH intermediário, onde os dois tipos de grupamentos citados coexistem, como nos experimentos do presente trabalho (pH 9), a adsorção de SO_4^{2-} de esfera interna do tipo bidentada binuclear é termodinamicamente instável, com valores de ΔG de $+ 77,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Os pesquisadores simularam dois tipos de ligações monodentadas possíveis: 1) SO_4^{2-} ligando preferencialmente ao $\text{Fe-OH}_2^{+0,5}$, tendo um $-\text{OH}^{-0,5}$ como grupo adjacente e; 2) SO_4^{2-} ligando primeiramente ao $\text{Fe-OH}^{-0,5}$, com um $-\text{OH}_2^{+0,5}$ como grupo adjacente. No primeiro caso o valor de ΔG foi de $-20,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, enquanto para o segundo modelo o ΔG foi de $+ 62,77 \text{ kJ mol}^{-1}$. Tal resultado evidencia a preferência

de adsorção do SO_4^{2-} ao grupo funcional positivamente carregado ($-\text{OH}_2^{+0,5}$) e que a configuração monodentada de coordenação aos óxidos de Fe, para esse ânion, em pH alto, é mais termodinamicamente estável que o modelo bidentado. Em pH baixo a configuração bidentada binuclear (FIGURA 13c) é a mais termodinamicamente estável com um $\Delta G = -62,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, enquanto a monodentada mononuclear possui $\Delta G = -20,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ACELAS et al., 2013).

As relações S-3051A/S- HNO_3 também foram todas maiores que 1, independente do tratamento (FIGURA 16). No entanto, contrariando os resultados apresentados pelo fósforo, as maiores relações aconteceram nos experimentos em meio ácido.

FIGURA 16 – RELAÇÃO DOS TEORES DE S ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA COM O MÉTODO EPA 3051A E HNO_3 1,0 mol L^{-1} . Gt pH 5 CC – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 h); GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 h); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.



FONTE: A autora (2020).

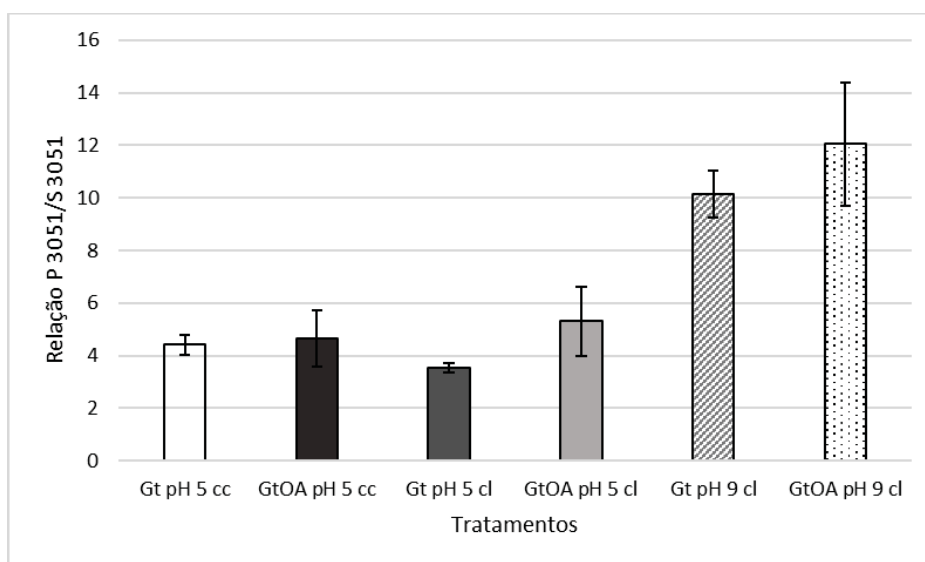
Como admite-se que o SO_4^{2-} tem capacidade plena de deslocar apenas o ligante $\text{Fe-OH}_2^{+0,5}$ e que em pH 5 há maior possibilidade de ocorrência de grupos adjacentes dessa natureza, ocorre ligação bidentada de forma significativa somente em pH 5 (ACELAS et al., 2013). Tal configuração de esfera interna é termodinamicamente mais estável, o que demanda extratores mais agressivos (EPA 3051A) para romper a estrutura. Já em pH 9, a ocorrência de $\text{Fe-OH}_2^{+0,5}$ deve ser

bastante esparsa e não simultânea, o que favorece a formação apenas de ligação monodentada.

3.3.3 Relação P/S

De porte dos teores de P e S total extraídos pelo método EPA 3051A, calculou-se relação da concentração média de P sobre a concentração média de S adsorvidos por esfera interna à goethita (FIGURA 17).

FIGURA 17 – RELAÇÃO DOS TEORES DE P E S ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA COM O MÉTODO EPA 3051A. Gt pH 5 CC – GOETHITA (SEM TRATAMENTO COM OA), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 h); GtOA – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OA); CL – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 h); pH 9 – pH AJUSTADO EM 9,0.



FONTE: A autora (2020)

As relações P/S foram maiores que 1 sob todas as diferentes condições experimentais, mostrando a capacidade maior de adsorção do H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} em relação ao SO_4^{2-} . A adsorção total de esfera interna em pH 5 é maior em torno de 4 vezes para o P que para o S, e em pH 9 essa relação sobe para 10 e 12. Esses resultados evidenciam a menor força trocadora do SO_4^{2-} em relação ao H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , principalmente para valores de pH acima da neutralidade. Essington e Stewart (2018) em estudo de adsorção de antimoniato em presença de sulfato e fosfato em goethita comprovaram que a adsorção de SO_4^{2-} é mínima em suspensões de pH > 7,5 e tem seu máximo em pH 3,5.

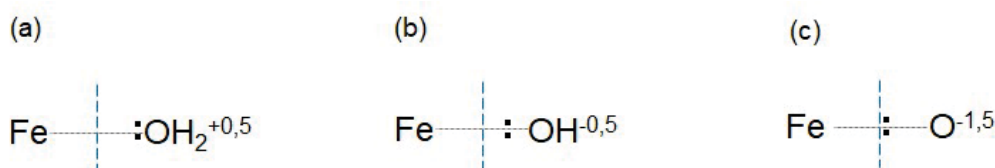
A maior afinidade do H_2PO_4^- em relação ao SO_4^{2-} na adsorção em goethita em amplas faixas de pH abaixo do pH_{PCZ} já foi demonstrada na literatura (GEELHOED; HIEMSTRA; RIEMSDIJK, 1997). Esses pesquisadores relataram que a adsorção de SO_4^{2-} à goethita é mais afetada por alterações de pH que a adsorção de H_2PO_4^- .

3.4 MECANISMOS PROPOSTOS DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA

3.4.1 Superfície da goethita

Baseado na eletronegatividade dos átomos (capacidade que determinado átomo ou molécula possui de atrair elétrons para si) em uma ligação química, é possível prever o deslocamento do par eletrônico dessa ligação. O par eletrônico em Fe-O se posiciona mais próximo ao oxigênio pela maior eletronegatividade desse ânion ($\chi=3,4$) em relação ao Fe ($\chi=1,8$). No entanto, no grupo $\text{Fe-OH}_2^{+0,5}$, a presença dos dois prótons atrai o par de elétrons, que se desloca mais em direção ao oxigênio (FIGURA 18). Adicionalmente, a presença de dois prótons gera excesso de carga positiva (+0,5), que também exerce papel na atração do par eletrônico em direção ao oxigênio.

FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS DIFERENTES PROTONAÇÕES DO GRUPO FERROL BASEADA NO DESLOCAMENTO DOS PARES ELETRÔNICOS DAS LIGAÇÕES Fe-O. (a) GRUPO FERROL DIPROTONADO; (b) GRUPO FERROL PROTONADO; (c) GRUPO FERROL DESPROTONADO. LINHAS PONTILHADAS EM CINZA REPRESENTAM A LIGAÇÃO QUÍMICA ENTRE Fe E O; LINHAS TRACEJADAS EM AZUL REPRESENTAM O MEIO DA LIGAÇÃO ENTRE Fe E O; DOIS PONTOS NA VERTICAL REPRESENTAM O PAR DE ÉLETRONS COMPARTILHADO ENTRE Fe E O DOS GRUPOS FERROL.



FONTE: A autora (2020).

Já em pH 9, ligeiramente acima ao pH_{PCZ} da goethita (8,5), os grupamentos presentes podem ser: $\text{Fe-OH}_2^{+0,5}$, $\text{Fe-OH}^{0,5}$ e $\text{Fe-O}^{-1,5}$. Nesse pH elevado tem-se a ocorrência de alguns grupos ferrol sem protonação ($\text{Fe-O}^{-1,5}$). A ausência de H

nesse grupo não exerce força de atração na ligação Fe-O e o par eletrônico de aproxima mais do centro da ligação (FIGURA 18). Essa configuração aumenta o caráter covalente da ligação, tornando-a mais difícil de ser rompida. No grupo Fe-OH^{-0,5}, tem-se situação intermediária.

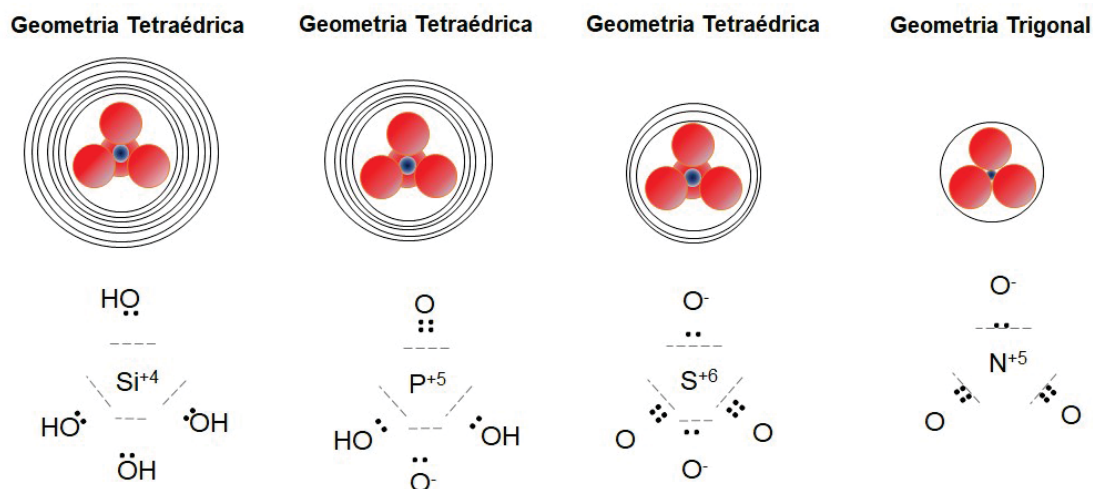
Portanto, com os dados de eletronegatividade dos três tipos de grupos ferrol, pode-se estabelecer a seguinte sequência de facilidade de formação de adsorção de esfera interna com oxianions por troca de ligantes: Fe-OH₂^{+0,5} > Fe-OH^{-0,5} > Fe-O^{-1,5}.

3.4.2 Capacidade de troca de ligantes do oxianion

O princípio da adsorção específica é que o oxianion (no presente trabalho H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ e SO₄²⁻) apresente densidade de cargas negativas suficiente para romper a ligação metal-oxigênio formando um complexo de superfície com liberação de água (Kubicki et al., 2007). Após essa quebra de ligação, o oxianion se liga diretamente ao metal (no caso da goethita, ao Fe) da superfície por compartilhamento de par de elétron de um oxigênio do oxianion. A adsorção de esfera interna entre um óxido metálico e um oxianion pode ser classificada como uma reação ácido-base. Na reação, o átomo central do óxido (Fe) se comporta como um ácido de Lewis, ou seja, um receptor de par de elétron, enquanto os oxigênios do oxianion se comportam como doadores de par de elétron ou base de Lewis (ACELAS et al., 2013).

A inclusão do H₄SiO₄ no modelo de adsorção de esfera interna de oxianions (FIGURA 19) deve-se à sua abundância no solo e pelos resultados de pesquisas que mostraram que sua adsorção de esfera interna é igual ou ligeiramente superior ao H₂PO₄⁻ (HILBRANDT et al., 2019; HIEMSTRA, 2018). No outro extremo, o NO₃⁻ é quantitativamente o principal nutriente aniônico do solo e a sua capacidade de adsorção de esfera interna com os colóides do solo é termodinamicamente desfavorável comparada aos demais oxianions (ACELAS et al., 2017).

FIGURA 19 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA ESPACIAL DAS ESPÉCIES H_4SiO_4 , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} E NO_3^-



FONTE: A autora (2020).

LEGENDA: anéis em volta das espécies representam a densidade de carga negativa de cada geometria. Quanto mais próximo o par eletrônico da superfície da geometria, maior a densidade de elétrons próxima ao OH ou O. As linhas tracejadas em cinza representam a metade da distância da ligação química entre o cátion e o oxigênio.

A diferença de eletronegatividade entre o cátion central e o oxigênio dos vértices da figura geométrica define as diferenças na intensidade de adsorção de esfera interna dos oxiânions. Eletronegatividade é a capacidade que determinado átomo, em uma molécula, possui de atrair elétrons para si (PAULING, 1960; HUHEEY; KEITER; KEITER, 1979; SPOSITO, 1994). Esse parâmetro adimensional, representado pela letra grega χ , foi proposto por Linus Pauling na década de 1930 e é usado para definir a polaridade de uma ligação química entre dois átomos. Em dada ligação química, o valor proveniente da diferença das eletronegatividades de cada átomo ($\Delta\chi$) determina a polaridade dessa ligação (KOTZ; TREICHEL, 2002). Quando $\Delta\chi$ é próxima a 3 tem-se uma ligação iônica. Quando dois átomos diferentes formam uma ligação covalente há compartilhamento desigual do par de elétrons. Nesse tipo de ligação química um dos átomos terá uma carga parcial positiva (δ^+) e o outro, que irá atrair mais fortemente o par de elétrons para si, terá uma carga parcial negativa (δ^-), formando, desse modo, uma ligação covalente polar. A polaridade de uma ligação covalente aumenta à medida que aumenta $\Delta\chi$ (KOTZ; TREICHEL, 2002).

Nos íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , a ligação P-O tem uma diferença de eletronegatividade de $\Delta\chi=1,2$, número que é calculado pela eletronegatividade do átomo de oxigênio ($\chi=3,4$) menos a eletronegatividade do átomo de fósforo ($\chi=2,2$). No íon sulfato, S-O apresenta $\Delta\chi = 0,8$ ($\chi_{\text{O}} (3,4) - \chi_{\text{S}} (2,6)$) (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1979). As ligações P-O tem maior caráter polar que S-O, ou seja, há uma densidade de cargas negativas maior em torno de H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , proporcionada pela diferença de eletronegatividade entre os átomos de P e O nas ligações P-O, em relação ao SO_4^{2-} (FIGURA 19).

Seguindo esse mesmo raciocínio baseado nos valores de χ do Si = 1,9, P = 2,2, S = 2,6 e N = 3,0 (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1979), os pares eletrônicos dos tetraedros de Si, devido a menor eletronegatividade do elemento, são mais deslocados em direção aos oxigênios (δ^-). A representação esquemática da posição relativa dos pares eletrônicos do P, S e N é apresentada na FIGURA 19. SO_4^{2-} , H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} têm estruturas do tipo tetraédrica, porém com simetrias diferentes; SO_4^{2-} é uma molécula simétrica enquanto H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} são ambas assimétricas. Pode se dizer que a simetria do sulfato faz com que o íon tenha uma distribuição eletrônica mais homogênea em sua estrutura, o que lhe confere um caráter mais apolar. Por sua vez, as duas formas de fosfato possuem estrutura assimétrica, fazendo com que esses dois íons tenham maior caráter polar (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1979).

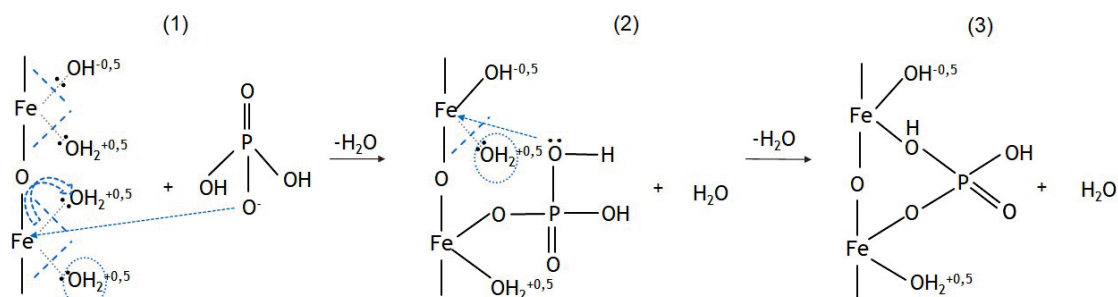
Apresentadas as estruturas dos ânions, é notável que o H_4SiO_4 apresente a maior distribuição de elétrons na borda do tetraedro (FIGURA 19), o que lhe confere maior densidade de cargas negativa (δ^-) superficial, maior capacidade de compartilhamento de elétrons (Base de Lewis), portanto, maior capacidade de troca dos grupos ferrol. Kubicki et al. (2007) obtiveram resultados, em seu estudo de cálculo de estabilidade dos complexos formados por adsorção de alguns oxiânions em oxi-hidróxidos de Fe, que determinaram que a capacidade de adsorção é crescente entre esses ânions na ordem: arseniato > fosfato > carbonato. A eletronegatividade do cátion central ($\chi_{\text{As}} = 2,0$, $\chi_{\text{P}} = 2,2$, $\chi_{\text{C}} = 2,5$) (KOTZ; TREICHEL, 2002) e, conseqüentemente, o $\Delta\chi$ da ligação cátion-oxigênio do ânion, é uma variável que pode definir a capacidade de adsorção por esfera interna dessas espécies aos óxidos de Fe.

Outro fato que favorece a maior densidade de carga negativa superficial do tetraedro de Si é sua menor carga em relação aos outros cátions (FIGURA 19). A densidade de carga positiva do núcleo do Si^{4+} é melhor protegida pelos quatro oxigênios do tetraedro que a carga mais elevada do S^{6+} . Então, nesses dois extremos da geometria tetraédrica, o tetraedro de S^{6+} apresenta a menor densidade de carga negativa superficial e menor força para promover a ruptura da ligação Fe-OH da goethita. O N^{5+} , além do posicionamento mais desfavorável dos seus pares eletrônicos (mais distantes da superfície do oxiânion – FIGURA 19), se estabiliza na geometria trigonal plana. Como essa geometria é apenas bidimensional, não há a proteção da carga do núcleo do N^{5+} , que é projetada para fora, reduzindo ainda mais a densidade de carga negativa desse oxiânion. A ordem de reatividade de adsorção de esfera interna dos oxiânions relatados nesse modelo segue, portanto, a seguinte ordem (do mais reativo para o menos reativo): $\text{H}_4\text{SiO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- \gg \text{SO}_4^{2-} \gg \text{NO}_3^-$.

3.4.3 Adsorção de esfera interna do H_2PO_4^- e SO_4^{2-} nos pH 5 e 9

Diante do exposto, a configuração mais favorável para a ocorrência de adsorção de esfera interna será no pH 5 para o H_2PO_4^- no grupo $-\text{Fe}-\text{OH}_2^{+0,5}$ da goethita e a situação mais desfavorável será pH 9 para o SO_4^{2-} no grupo $-\text{Fe}-\text{O}^{-1,5}$. Como modelo da adsorção de esfera interna para esses dois oxiânions tem-se: i) a adsorção do H_2PO_4^- por esfera interna ocorre em valores de pH baixos (5,0) e básicos (HPO_4^{2-} - 9,0) nos grupos $-\text{FeOH}_2^{+0,5}$ e $-\text{FeOH}^{-0,5}$; ii) SO_4^{2-} - ocorre tanto em valores de pH baixos (5,0) como básicos (9,0) apenas no grupo $-\text{FeOH}_2^{+0,5}$. Para ambos os oxiânions, a densidade de carga superficial não é suficiente para romper a ligação do grupo ferrol totalmente desprotonado ($-\text{FeO}^{-1,5}$). Exemplos dessas premissas de adsorção de esfera interna no pH 5 e 9 são apresentadas para o H_2PO_4^- (FIGURA 20 e 21).

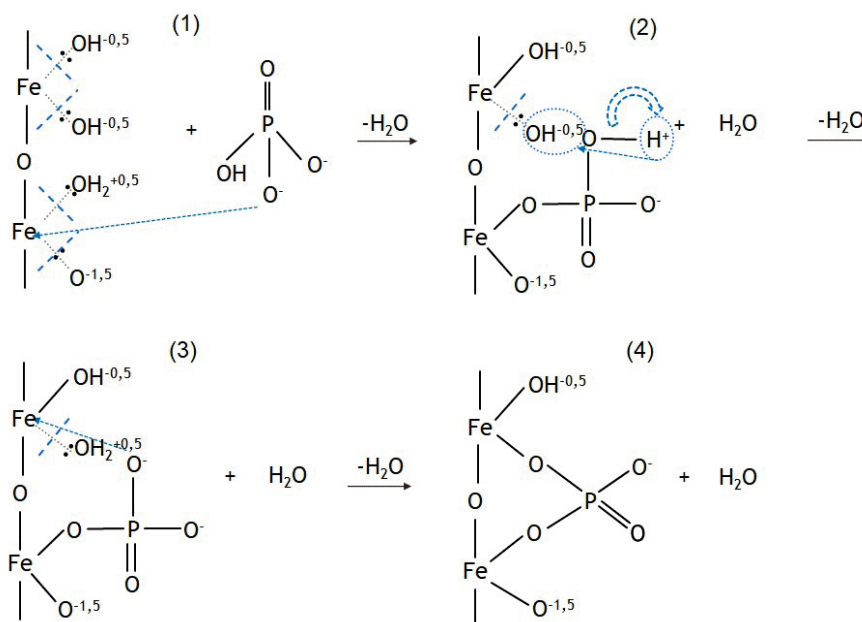
FIGURA 20 – MECANISMO DE REAÇÃO DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA PROPOSTO DOS TRATAMENTOS DE SATURAÇÃO DE GOETHITA COM KH_2PO_4 EM pH 5



FONTE: A autora (2020)

LEGENDA: linhas pontilhadas em cinza representam a ligação química entre Fe e O; linhas tracejadas em azul representam o meio da ligação entre Fe e O; dois pontos na vertical representam o par eletrônico da ligação entre Fe e O.

FIGURA 21 – MECANISMO DE REAÇÃO ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA PROPOSTO DOS TRATAMENTOS DE SATURAÇÃO DE GOETHITA COM KH_2PO_4 EM pH 9.



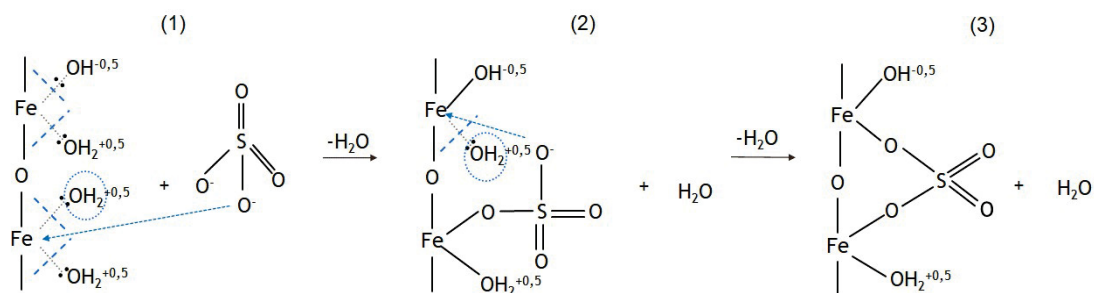
FONTE: A autora (2020)

LEGENDA: linhas pontilhadas em cinza representam a ligação química entre Fe e O; linhas tracejadas em azul representam o meio da ligação entre Fe e O; dois pontos na vertical representam o par eletrônico da ligação entre Fe e O.

Na FIGURA 22 é representado o modelo proposto para a adsorção de sulfato em pH 5. Uma vez que o sulfato tem capacidade de deslocar apenas o grupamento os dois oxigênios desprotonados do sulfato ligam-se, um por vez

(FIGURA 22 – 1 e 2), a dois átomos de Fe em octaedros adjacentes os respectivos grupamentos $\text{-OH}_2^{+0,5}$, formando uma ligação bidentada binuclear (FIGURA 22 – 3).

FIGURA 22 – MECANISMO DE REAÇÃO DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA PROPOSTO DOS TRATAMENTOS DE SATURAÇÃO DE GOETHITA COM K_2SO_4 EM pH 5

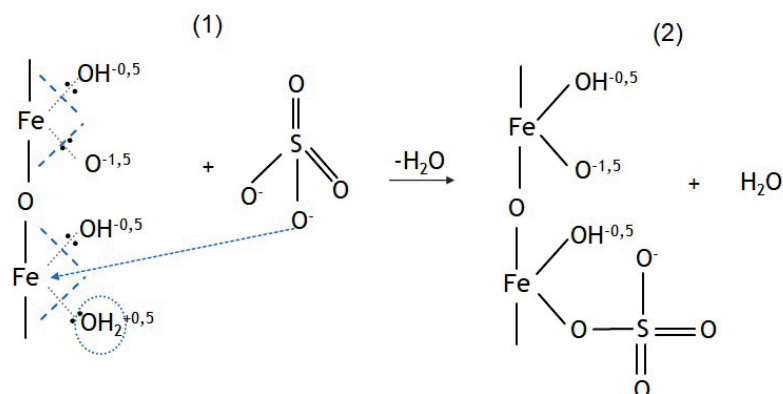


FONTE: A autora (2020)

LEGENDA: linhas pontilhadas em cinza representam a ligação química entre Fe e O; linhas tracejadas em azul representam o meio da ligação entre Fe e O; dois pontos na vertical representam o par eletrônico da ligação entre Fe e O.

Em pH 9, como a densidade de grupos funcionais reativos ao sulfato ($\text{-OH}_2^{+0,5}$) é reduzida, a adsorção de esfera interna se dá em menos etapas (FIGURA 23). Há menor probabilidade de ocorrência de dois grupos adjacentes na superfície da goethita, então o sulfato liga-se através de um de seus oxigênios ao átomo de Fe ligado à $\text{-OH}_2^{+0,5}$, liberando H_2O e originando uma ligação monodentada mononuclear.

FIGURA 23 – MECANISMO DE REAÇÃO ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA PROPOSTO DOS TRATAMENTOS DE SATURAÇÃO DE GOETHITA COM K_2SO_4 EM pH 9.



FONTE: A autora (2020)

LEGENDA: linhas pontilhadas em cinza representam a ligação química entre Fe e O; linhas tracejadas em azul representam o meio da ligação entre Fe e O; dois pontos na vertical representam o par eletrônico da ligação entre Fe e O.

4 CONCLUSÕES

- i) a adsorção de esfera interna de H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e SO_4^{2-} , de forma geral, foi mais intensa nas amostras de goethita tratadas com oxalato de amônio ou purificadas, pois a extração promoveu a exposição dos grupos funcionais reativos na goethita purificada;
- ii) a adsorção de esfera interna de H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} foi preferencial nos grupos ferrol diprotonado ($-\text{FeOH}_2^{+0,5}$) presente em maior quantidade em pH 5 e ocorreu, conforme a literatura, nos grupamentos do tipo $-\text{Fe}-\text{OH}^{-0,5}$ apenas quando posicionado de forma adjacente à $-\text{FeOH}_2^{+0,5}$ nos octaedros. SO_4^{2-} somente desloca o ligante $\text{OH}_2^{+0,5}$ e não desloca o ligante $\text{OH}^{-0,5}$. O grupo $-\text{O}^{-1,5}$ não é um ligante deslocado nas reações de adsorção de esfera interna de H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e SO_4^{2-} na goethita;
- iii) o maior tempo de contato, de forma geral, favoreceu a passagem dos oxianions da camada Stern para a porção intramicelar (adsorção de esfera externa para esfera interna);
- iv) a adsorção de esfera interna do H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} foi mais intensa comparada com o SO_4^{2-} por sua maior capacidade de troca de ligantes $\text{OH}_2^{+0,5}$ e até mesmo $\text{OH}^{-0,5}$ devido a maior diferença de eletronegatividade das ligações P-O. A adsorção de esfera interna, segundo os resultados obtidos pela análise ATR-FTIR, de H_2PO_4^- (pH 5) e HPO_4^{2-} (pH 9) em goethita ocorre de forma bidentada binuclear protonada e bidentada binuclear desprotonada, respectivamente, sendo a primeira configuração a menos estável;
- v) a adsorção de esfera interna de SO_4^{2-} ocorre de forma bidentada binuclear somente em pH 5, situação em que há maior quantidade de grupamentos $-\text{FeOH}_2^{+0,5}$ e maior probabilidade de ocorrência de dois grupos adjacentes desse tipo. Em pH acima da neutralidade (pH 9), a adsorção de esfera interna é do tipo monodentada mononuclear, pois, nessa condição, há pequena quantidade de $-\text{FeOH}_2^{+0,5}$.

REFERÊNCIAS

ABDALA, D. B., NORTHRUP, P. A., ARAI, Y., SPARKS, D. L. Surface loading effects on orthophosphate surface complexation at the goethite/water interface as examined by extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 437, p. 297–303, 2015.

ACELAS, N. Y., HADAD, C., RESTREPO, A., IBARGUEN, C., FLÓREZ, E. Adsorption of Nitrate and Bicarbonate on Fe-(Hydr)oxide. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 5455–5464. 2017.

ACELAS, N. Y., MEJIA, S. M., MONDRAGÓN, F., FLÓREZ, E. Density functional theory characterization of phosphate and sulfate adsorption on Fe-(hydr)oxide: Reactivity, pH effect, estimation of Gibbs free energies, and topological analysis of hydrogen bonds. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1005, p. 16–24, 2013.

ALLEONI, L.R.F., MELO, V.F., ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, Adsorção e Troca Iônica no solo. In: MELO, V.F., ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**, p. 70-120, 2009.

ANDERSON, S. J., SPOSITO, G. Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. **Soil Science Society of America Journal**, v. 55, n. 6, p. 1569–1576. 1991.

ANDRADE, M. G., MELO, V. F., GABARDO, J., SOUZA, L. C. P., REISSMANN, C. B. Heavy metals in soils of a lead mining and metallurgy area. II—forms and plant availability. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 1889–1897, 2009.

ANTELO, J., AVENA, M., FIOL, S., LÓPEZ, R., ARCE, F. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, n. 2, p. 476–486. 2005.

ARAI, Y., SPARKS, D. L. ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 241, n. 2, p. 317–326. 2001.

BIGHAM, J. M., CARLSON, L., MURAD, E. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. **Mineralogical Magazine**, v. 58, n. 393, p. 641–648. 1994.

BLANCHARD, M., BALAN, E., GIURA, P., BÉNEUT, K., YI, H., MORIN, G., FLORIS, A. Infrared spectroscopic properties of goethite: Anharmonic broadening, long-range electrostatic effects and Al substitution. **Physics and Chemistry of Minerals**, [S. l.], v. 41, n. 4, p. 289–302, 2014.

BROWN, M. A., GOEL, A., ABBAS, Z. Effect of Electrolyte Concentration on the Stern Layer Thickness at a Charged Interface. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 11, p. 3790–3794. 2016.

BUNEMANN, E., CONDRON, L. Phosphorus and sulphur cycling in terrestrial ecosystems. In: Marschner P, Rengel Z, eds. **Nutrient cycling in terrestrial ecosystems**. Springer-Verlag, New York, USA, p. 65-94, 2007.

BÜNEMANN, E. K. Assessment of gross and net mineralization rates of soil organic phosphorus - A review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 89, p. 82–98. 2015.

CORNELL, R.M., SCHWERTMANN, U. In: The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, second ed, 2003.

COSTA, A.C.S., BIGHAM, J.M. Óxidos de ferro. In: MELO, V.F., ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**, p. 506-520, 2009.

ESSINGTON, M. E., STEWART, M. A. Adsorption of Antimonate, Sulfate, and Phosphate by Goethite: Reversibility and Competitive Effects. **Soil Science Society of America Journal**, v. 82, n. 4, p. 803–814, 2018.

FANG, D., ZHAO, Z., CHANG, E., XU, R., HONG, Z., ZHOU, L., JIANG, J. Paddy cultivation significantly alters phosphorus sorption characteristics and loss risk in a calcareous paddy soil chronosequence. **Soil Science Society of America Journal**, v. 83, n. 3, p. 575–583, 2019.

FERNANDEZ-MARTINEZ, A., TIMON, V., ROMAMAN-ROSS, G., CUELLO, G. J., DANIELS, J. E., AYORA, C. The structure of schwertmannite, a nanocrystalline iron oxyhydroxysulfate. **American Mineralogist**, v. 95, n. 8–9, p. 1312–1322, 2010.

FUKUSHI, K., AOYAMA, K., YANG, C., KITADAI, N., NAKASHIMA, S. Surface complexation modeling for sulfate adsorption on ferrihydrite consistent with in situ infrared spectroscopic observations. **Applied Geochemistry**, v. 36, p. 92–103. 2013.

GAIGEOT, M. P., SPRIK, M., SULPIZI, M. Oxide/water interfaces: How the surface chemistry modifies interfacial water properties. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 24, n.12. 2012.

GEELHOED, J.S., HIEMSTRA, T., VAN RIEMSDIJK, W.H. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: single anion and competitive adsorption. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 12, p. 2389-2396, 1997.

GEORGE, T. S., HINSINGER, P., TURNER, B. L. Phosphorus in soils and plants – facing phosphorus scarcity. **Plant and Soil**, v. 401, n. 1–2, p. 1–6. 2016.

GU, C., WANG, Z., KUBICKI, J. D., WANG, X., ZHU, M. X-ray Absorption Spectroscopic Quantification and Speciation Modeling of Sulfate Adsorption on Ferrihydrite Surfaces. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 15, p. 8067–8076, 2016.

GUEDES, L. G. Ressorção de elementos (Pb, Cu, Ba, As e P) em materiais amorfos neoformados nas extrações EPA 3051A e água régia. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (PR), 2019.

GUSTAFSSON, J. P., MWAMILA, L. B., KERGOAT, K. The pH dependence of phosphate sorption and desorption in Swedish agricultural soils. **Geoderma**, n. 189–190, p. 304–311, 2012.

HAN, J., KATZ, L. E. Capturing the variable reactivity of goethites in surface complexation modeling by correlating model parameters with specific surface area. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 244, p. 248–263, 2019.

HIEMSTRA, T. Ferrihydrite interaction with silicate and competing oxyanions: Geometry and Hydrogen bonding of surface species. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 238, p. 453–476, 2018.

HIEMSTRA, T., ANTELO, J., RAHNEMAIE, R., RIEMSDIJK, W. H. VA. Nanoparticles in natural systems I: The effective reactive surface area of the natural oxide fraction in field samples. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 1, p. 41–58, 2010.

HILBRANDT, I., LEHMANN, V., ZIETZSCHMANN, F., RUHL, A. S., JEKEL, M. Quantification and isotherm modelling of competitive phosphate and silicate adsorption onto micro-sized granular ferric hydroxide. **RSC Advances**, v. 9, n. 41, p. 23642–23651. 2019.

HINKLE, M. A. G., WANG, Z., GIAMMAR, D. E., CATALANO, J. G. Interaction of Fe(II) with phosphate and sulfate on iron oxide surfaces. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, p. 130–146, 2015.

HUHEEY, J.A., KEITER, E. A., KEITER, R. L. Bonding Models in Inorganic Chemistry: 2. The Covalent Bond. In: **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**, fourth Edition, p. 182, 1979.

JAISWAL, A., BANERJEE, S., MANI, R., CHATTOPADHYAYA, M. C. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.1, n.3, p. 281–289, 2013.

JIA, Y., ZHENG, Y., LIN, J., ZHANG, G., MA, X., WANG, X., WANG, S. Surface Sorption Site and Complexation Structure of Ca^{2+} at the Goethite–Water Interface: A Molecular Dynamics Simulation and Quantitative XANES Analysis. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 103, n. 1, p. 64–68, 2019.

KHAN, S. K., KAR, S. Surface charge is a function of organic carbon content and mineralogical compositions of soil. **Eurasian Journal of Soil Science**, v. 7, n.1, p. 59–63, 2018.

KIM, J., LI, W., PHILIPS, B. L., GREY, C. P. Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$), and lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$).

FeOOH): A ^{31}P NMR Study. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 10, p. 4298–4305, 2011.

KITADAI, N., NISHIUCHI, K., TANAKA, M. A comprehensive predictive model for sulfate adsorption on oxide minerals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 238, p. 150–168, 2018.

KOSMULSKI, M. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 251, p. 115–138, 2018.

KOTZ, J. C., TREICHEL, JR, P. Ligações e Estrutura Molecular. In: **Química e Reações Químicas: Conceitos Fundamentais**, Quarta Edição, v.1, p. 276, 2002.

KUBICKI, J. D., KWON, K. D., PAUL, K. W., SPARKS, D. L. Surface complex structures modelled with quantum chemical calculations: Carbonate, phosphate, sulphate, arsenate and arsenite. **European Journal of Soil Science**, v. 58, n. 4, p. 932–944, 2007.

KUBICKI, J. D., PAUL, K. W., KABALAN, L., ZHU, Q., MROZIK, M. K., ARYANPOUR, M., STRONGIN, D. R. ATR-FTIR and density functional theory study of the structures, energetics, and vibrational spectra of phosphate adsorbed onto goethite. **Langmuir**, v. 28, n. 41, p.14573–14587, 2012.

LEFÈVRE, G. In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 107, n. 2–3, p. 109–123, 2004.

LINDSAY, W.L. Phosphates and Sulfur.168, 281.In: **Chemical Equilibria in Soils**. A Wiley-Interscience publication, 1979.

LUENGO, C., BRIGANTE, M., ANTELO, J., AVENA, M. Kinetics of phosphate adsorption on goethite: Comparing batch adsorption and ATR-IR measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, n. 2, p. 511–518, 2006.

MacDONALD, G. K., BENNETT, E. M., POTTER, P. A., RAMANKUTTY, N. Agronomic phosphorus imbalances across the world's croplands. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 108, n. 7, p. 3086–3091, 2011.

McKEAGUE, J.A., DAY, J.H. Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 46, p.13–22, 1966.

MCKEAN, S. J., WARREN, G. P. Determination of phosphate desorption characteristics in soils using successive resin extractions. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 27, n. 9–10, p. 2397–2417, 1996.

MELO, V. F., BATISTA, A. H., GILKES, R. J., RATE, A. W. Relationship between heavy metals and minerals extracted from soil clay by standard and novel acid

extraction procedures. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 88, n. 12, 2016.

MELO, V.F., CORRÊA, G.F., RIBEIRO, A.N., MASCHIO, P.A. Cinética de liberação de potássio e magnésio pelos minerais da fração argila de solos do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p. 533-45, 2005.

MOHAMED, R., EL-MAGHRABI, H. H., RIAD, M., MIKHAIL, S. Environmental friendly FeOOH adsorbent materials preparation, characterization and mathematical kinetics adsorption data. **Journal of Water Process Engineering**, v. 6, p. 212–222, 2017.

MÜLLER, K., LEFÈVRE, G. Vibrational characteristics of outer-sphere surface complexes: Example of sulfate ions adsorbed onto metal (Hydr)oxides. **Langmuir**, v. 27, n. 11, p. 6830–6835, 2011.

NGUYEN, M. N., PICARDAL, F., DULTZ, S., NGUYEN-THANH, L., DAM, T. T. N., NGUYEN, K. M. Effect of silicic acid on the aggregation properties of goethite. **European Journal of Soil Science**, v. 68, n. 5, p. 650–657, 2017.

PARFITT, R. L. Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. **Journal of Soil Science**, v. 40, n. 2, p. 359–369, 1989.

PAUL, K. W., KUBICKI, J. D., SPARKS, D. L. Sulphate adsorption at the Fe (hydr)oxide-H₂O interface: Comparison of cluster and periodic slab DFT predictions. **European Journal of Soil Science**, v. 58, n. 4, p. 978–988, 2007.

PAULING, L. The nature of the chemical bond, 3rd ed.; Cornell University: Ithaca, NY, p. 88, 1960.

PEAK, D., FORD, R.G., SPARKS, D. L. An in-situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on Goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 218, p. 289 –299, 1999.

PERSSON, P., NILSSON, N., SJÖBERG, S. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 177, p. 263–275, 1996.

QU, S., CWIERTNY, D. M. Influence of organic surface coatings on the sorption of anticonvulsants on mineral surfaces. **Environmental Sciences: Processes and Impacts**, v. 15, n. 11, p. 2038–2049, 2013.

RAHNEMAIE, R., HIEMSTRA, T., VAN RIEMSDIJK, W. H. Inner- and outer-sphere complexation of ions at the goethite-solution interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, n. 2, p. 379–388, 2006.

RAHNEMAIE, R., HIEMSTRA, T., VAN RIEMSDIJK, W. H. Geometry, charge distribution, and surface speciation of phosphate on goethite. **Langmuir**, v. 23, n. 7, p. 3680–3689, 2007.

- RHEINHEIMER, D. S., ANGHINONI, I., KAMINSKI, J. Depletion of Inorganic Phosphorus Fractions By Successive Extraction With Resin in Different Soils and Management Systems. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 24, n. 1, p. 345–354, 2000.
- ROBERTS, T. L., JOHNSTON, A. E. Phosphorus use efficiency and management in agriculture. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 105, p. 275–281, 2015.
- SCHERER, H. W. Sulfur in soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 172, n. 3, p. 326–335, 2009.
- SCHWERTMANN, U., CAMBIER, P., MURAD, E. Properties of goethites of varying crystallinity. **Clays & Clay Minerals**, v. 33, n. 5, p. 369–378, 1985.
- SCHWERTMANN, U., CORNELL, R.M. Iron Oxides in the laboratory: preparation and characterization. First Edition, 67, 1991.
- SCHWERTMANN, U., TAYLOR, R. M., DIXON, J. B., WEED, S. B., Eds.; **Minerals in Soil Environments**, 2nd ed.; Book Series; Soil Science Society of America: Madison, WI, n. 1, p. 379–438, 1989.
- SIMARD, R.R., KIMPE, C.R., ZIZKA J. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its kinetics. **Soil Science Society American Journal**, v. 56, p. 1421–1428, 1992.
- SPOSITO, G. **Chemical Equilibria and Kinetics in Soils**. In: Chemical Speciation in Aqueous Solutions, 39, 1994.
- STOLZE, L., ZHANG, D., GUO, H., ROLLE, M. Surface complexation modeling of arsenic mobilization from goethite: Interpretation of an in-situ experiment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 248, p. 274–288, 2019.
- STRAUSS, R., BRÜMMER, G. W., BARROW, N. J. Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate. **European Journal of Soil Science**, v. 48, n. 1, p. 101–114, 1997.
- SWEDLUND, P. J., WEBSTER, J. G., MISKELLY, G. M. Goethite adsorption of Cu(II), Pb(II), Cd(II), and Zn(II) in the presence of sulfate: Properties of the ternary complex. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, n. 6, p. 1548–1562, 2009.
- TEJEDOR-TEJEDOR, M. I., ANDERSON, M. A. Protonation of Phosphate on the Surface of Goethite studied by CIR-FTIR and Electrophoretic Mobility. **Langmuir**, v. 6, n. 3, p. 602–611, 1990.
- TORRENT, J., BARRON, V., SCHWERTMANN, U. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. **Soil Science Society of America Journal**, v. 54, n. 4, p. 1007–1012, 1990.
- USEPA. SW-846 EPA method 3051A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. In: **Test methods for evaluating solid waste**, 3rd Update. Washington: US Environmental Protection Agency, 1998.

VILLACÍS-GARCÍA, M., UGALDE-ARZATE, M., VACA-ESCOBAR, K., VILLALOBOS, M., ZANELLA, R., MARTÍNEZ-VILLEGAS, N. Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes. **Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana**, v. 67, n.3, p. 433–446, 2015.

VILLALOBOS, M., CHENEY, M. A., ALCARAZ-CIENFUEGOS, J. Goethite surface reactivity: II. A microscopic site-density model that describes its surface area-normalized variability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 336, n. 2, p. 412–422, 2009.

WAIMAN, C. V., AVENA, M. J., REGAZZONI, A. E., ZANINI, G. P. A real time in situ ATR-FTIR spectroscopic study of glyphosate desorption from goethite as induced by phosphate adsorption: Effect of surface coverage. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 394, n. 1, p. 485–489, 2013.

WANG, X., GU, C., FENG, X., ZHU, M. Sulfate Local Coordination Environment in Schwertmannite. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 17, p. 10440–10448, 2015.

WANG, X., LI, W., HARRINGTON, R., LIU, F., PARISE, J. B., FENG, X., SPARKS, D. L. Effect of ferrihydrite crystallite size on phosphate adsorption reactivity. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 18, p. 10322–10331, 2013.

WENG, L., VEGA, F. A., VAN RIEMSDIJK, W. H. Competitive and synergistic effects in pH dependent phosphate adsorption in soils: LCD modeling. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 19, p. 8420–8428, 2011.

WHITWORTH, A. J., BRAND, H. E. A., WILSON, S. A., FRIERDICH, A. J. Iron isotope geochemistry and mineralogy of jarosite in sulfur-rich sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 270, p. 282–295, 2020.

WIJNJA, H., SCHULTHESS, C. P. Vibrational spectroscopy study of selenate and sulfate adsorption mechanisms on Fe and Al (hydr)oxide surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 229, p. 286–297, 2000.

XU, C. YANG, DENG, K. YING, LI, J. YU, XU, R. KOU. Impact of environmental conditions on aggregation kinetics of hematite and goethite nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 17, n. 10, p. 1–13, 2015.

YADAV, B.K., VERMA, A. Phosphate Solubilization and Mobilization in Soil Through Microorganisms Under Arid Ecosystems. **The Functioning of Ecosystems**, p. 93–109, 2012.

ZHANG, G. Y., PEAK, D. Studies of Cd(II)-sulfate interactions at the goethite-water interface by ATR-FTIR spectroscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 9, p. 2158–2169, 2007.

ZHAO, Y., LIU, F., QIN, X. Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH. **Chemosphere**, v. 180, p. 373–378, 2017.

ZHAO, Z., CHANG, E., LAI, P., DONG, Y., XU, R., FANG, D., JIANG, J. Evolution of soil surface charge in a chronosequence of paddy soil derived from Alfisol. **Soil and Tillage Research**, v.192, p. –150, 2019.